スピン対称性の破れと復元による電子相関への系統的アプローチ

Systematic Approach to Electron Correlation via Spin-symmetry Breaking and Restoration

土持 崇嗣

Takashi Tsuchimochi

In non-relativistic fermionic systems, spin is a vital property. Approximate ground state wave functions can often violate spin-symmetry by relaxing spin constraints to provide additional electron correlation effects essential for describing multi-determinant systems such as transition metal complexes. Symmetry breaking, however, comes at the price of losing good quantum numbers and deteriorating molecular properties. We describe the projection technique to restore the lost symmetry, which can be combined with traditional electronic structure theories, delivering higher accuracy in the treatment of dynamical and static electron correlations.

Keywords: electronic structure, spin symmetry, static correlation, multi-reference wave function theory

1. はじめに

電子の定常状態は時間に依存しない Schrödinger 方程式によって記述される。実在系についてこれを厳密に解くことは計算量の観点から困難であるため、本質的な化学描像を捉えた適切な近似を加える必要がある。平均場近似である Hartree-Fock (HF) は最も基礎的な波動関数理論として位置づけられており、その定義から電子相関効果を含まない。多くの場合において厳密解 (Full Configuration Interaction, FCI) は HF 配置が支配的であるため、これを出発点とした摂動論や配置間相互作用 (Configuration Interaction, CI) などに代表されるポスト HF 法では、係数の小さな多数の励起配置を取り込むことで電子相関が程度良く近似される。このような電子相関を動的電子相関と呼び、その効果は定量的な議論に不可欠である。ポスト HF 法の中でも励起演算子を指数に持つ結合クラスター (Coupled-Cluster, CC) は非常に大きな成功を収め、1, 2 電子励起を含めた CCSD や 3 電子励起を摂動的に取り入れる CCSD (T) は現在の量子化学計算において最も標準的なモデルの一つである^{1,2}。一方で、結合解離過程や遷移金属化合物など量子的なもつれが強く引き起こる系においては、重要な多電子励起配置が複数存在し、CCSD や CCSD (T) は破綻することが知られている。このような多配置描像の欠如に由来する電子相関は静的電子相関と呼ばれ、CC のような動的電子相関の記述を目的としたアプローチでは高次の励起演算子を含める必要があり、取り扱いが大変困難である。

一般的に多配置問題は参照状態を多配置自己無撞着場 (MCSCF) に取ることで解決される。特に任意に定めた完全活性空間 (Complete-Active-Space, CAS) 内で FCI を行う

CASSCF³⁻⁵ やこれを出発点として用いた多参照 (multi-reference, MR) 理論は、信頼性の高い結果を与えることが広く知られている。しかしながらこうした手法は計算コストが CAS のサイズに応じて指数関数的に増大するため、適切な CAS の選択が必要となる。また、多段階の反応プロセスで CAS の形が大きく変わる場合、計算結果の評価が困難になるという実用上の問題も存在する。

多配置波動関数をあらわに用いずに静的電子相関を記述する試みは古くからなされてきた⁶⁻⁸。非制限 (Unrestricted) HF ではスピン軌道の空間部分の対称性を破ることでスピンの制限を緩和し、変分空間を広げることで制限 (Restricted) HF よりも安定なエネルギー期待値を与える⁹。これにより、分子のポテンシャルエネルギー曲線はよりもっともらしくなる (このようなアプローチは密度汎関数理論 (DFT) で特に盛んに用いられる¹⁰⁻¹³) が、その代償としてスピン量子数 s を失う。すなわち、UHF 波動関数はスピン 2 乗演算子の固有関数ではなくなる：

$$\hat{S}^2|\Phi_{\text{UHF}}\rangle \neq s(s+1)|\Phi_{\text{UHF}}\rangle \quad (1)$$

これは UHF 波動関数の中に $l = s, s+1, s+2, \dots$ といった多様なスピン状態 $|\Psi_l\rangle$ が混在していることを示唆している：

$$|\Phi_{\text{UHF}}\rangle \equiv \sum_{l=m}^{N_e/2} c_l |\Psi_l\rangle \quad (2)$$

ただし c_l は係数であり、 N_e と m はそれぞれ $|\Phi_{\text{UHF}}\rangle$ が持つ電子数とスピン磁気量子数である。すなわち、

$$\hat{S}^2|\Phi_{\text{UHF}}\rangle = \sum_{l=m}^{N_e/2} c_l l(l+1) |\Psi_l\rangle \quad (3)$$

となる。ここで、UHF 波動関数は単一の行列式であるため、

それぞれの $|\Psi_I\rangle$ は必然的に多配置波動関数であることが要請される。したがってスピン対称性の破れ (Broken-Symmetry, BS) によって多配置効果を擬似的に得ることができるが、物性計算や励起状態などにおいてスピン混入由来の精度劣化が同時に起きる。このようないわゆる「対称性のジレンマ」を解決するため、スピン混入を取り除くスピン射影演算子が Löwdin によって導入された^{14,15}。

Löwdin の射影演算子はスピン消滅演算子 $\hat{A}_{s,l}$

$$\hat{A}_{s,l} = \frac{\hat{S}^2 - l(l+1)}{s(s+1) - l(l+1)} \quad (4)$$

を用いて

$$\hat{P}_s^{\text{Löwdin}} = \prod_{l \neq s} \hat{A}_{s,l} \quad (5)$$

と定義され、目的のスピン状態 (s) 以外を段階的に取り除く。Löwdin 射影演算子では 2 電子演算子である $\hat{S}^2$ が複数回かかることにより、これが多電子励起配置を生み出すことで射影波動関数 $\hat{P}_s^{\text{Löwdin}} |\Phi_{\text{UHF}}\rangle$ は静的電子相関を正しく取り扱う。しかしながら、 $|\Phi_{\text{UHF}}\rangle$ に含まれる全てのスピン混入を消すためには全電子励起が必要になるため、その計算コストは電子数に対し指数関数的に増大する。Mayer が導いた Spin-Extended HF (EHF) では、行列式特有の性質を用いてこの問題をテクニカルに回避するが、その方程式は非常に込み入ったものとなる¹⁶。そこで多くの場合、最も主要な混入 (通常は $s+1$) のみを取り除く近似射影が用いられてきた¹⁷⁻²³。2 次の非制限 Møller-Plesset 摂動論 (UMP2) と $\hat{A}_{s,s+1}$ を組み合わせた近似射影 UMP2 は、Schlegel^{17,18} や Knowles-Handy^{19,20} によって 1980 年代に提案された。また、He と Cremer らは近似射影 CCSD を導出した²¹。いずれの手法でも、通常の RHF や UHF を参照とした手法と比較して大きく改善された結果を与えることが報告されている。しかしながら、Löwdin の (近似) 射影演算子では励起配置をあらわに導入するため、波動関数展開が冗長になり、取り扱いには非常に複雑になってしまう。この理由から、スピン射影は量子化学において長い歴史を持つにも関わらず、電子相関理論への発展は極めて限られてきた。

一方で、核物理の分野においては、射影波動関数は様々な局面で現れる。例えば Hartree-Fock-Bogoliubov において正しい電子数に射影する手法は古くから盛んに用いられている²⁴。これは量子化学では Antisymmetric Geminal Powers として良く知られている^{25,26}。スピン射影についても 1962 年に Percus と Rotenberg によって角運動量射影として導入された²⁷。これらの共通点は、射影された行列式が、非直交な、対称性を破った行列式の群として展開されるということである。これにより、以下に示すとおり厳密な対称性射影を多項式時間コストで容易に達成できる。こうした利点にも関わらずこれらの手法は量子化学の分野ではほとんど用いられてこなかった。Percus と Rotenberg の角運動量射影は 1967 年に Lefebvre と Prat によって初めて量子化学

に取り入れられたが、コミュニティには浸透しなかった²⁸。

2011 年になって射影波動関数の有用性が Scuseria グループによって再発見され²⁹、化学における様々な問題に適用されてきた³⁰⁻³³。しかし、これらは平均場近似に過ぎず定量的な議論が困難であり、応用先は限定的であった。そこで我々は核物理における射影法と量子化学における電子相関理論の融合を果たすため、Wick 定理を非直交空間に拡張し³⁴、射影状態間カップリングの解析導出を行うことで、射影演算子と粒子-空孔励起による電子相関の記述を組み合わせ量子化学的手法を系統的に開発してきた³⁵⁻⁴⁴。本論文ではその発展をレビューし、種々の理論と応用例について紹介する。

本論文の構成は以下の通りである。2 章で任意の破れた対称性を復元する演算子を導入する。特にスピンの焦点を当てて議論する。3 章ではこの演算子を用いた時間依存法、配置間相互作用、結合クラスター、摂動論について述べ、4 章で本研究のまとめと今後の展望について述べる。

2. 射影演算子

2.1 一般形

ある対称性が連続性を保つ場合 (スピンや電子数など)、対応する射影演算子は Generator-Coordinate-Method (GCM) に基づいて以下のように書き下せる^{30,24}。

$$\hat{P}_\lambda = \int_0^{2\pi} e^{i\phi(\hat{\Lambda}-\lambda)} d\phi \quad (6)$$

ここで $\hat{\Lambda}$ は満たすべき対称性に対応したエルミート演算子 ($\hat{S}^2, \hat{N}$)、 λ は $\hat{\Lambda}$ の目的の量子数である。指数演算子 $e^{i\phi\hat{\Lambda}}$ は $\hat{\Lambda}$ に従って一意的な回転グループを生成する。これに従って空間 L を探索するが、積分によって固有値 $e^{i\phi\lambda}$ を持つ成分のみがこれを重みとして抽出され、他の成分は積分によって消える。これは例えばスピン射影については $\hat{P}_\lambda$ ($\hat{\Lambda} = \hat{S}^2$) を式 (2,3) に適用すれば明らかである。演算子 $\hat{\Lambda}$ が $\hat{N}$ など 1 電子演算子である場合、Thouless の定理⁴⁵ より軌道のユニタリ変換による非直交な量子状態が回転グループとして得られる。一方で、 $\hat{\Lambda}$ が 2 電子演算子 $\hat{S}^2$ である場合については、スピンの SU(2) 対称性を用いることができる^{24,27-30}。すなわち、もとの量子状態と縮退した任意のスピン状態は、オイラー角 $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ を用いて、ユニタリなスピン回転演算子

$$\hat{R}(\Omega) = e^{i\alpha\hat{S}_z} e^{i\beta\hat{S}_y} e^{i\gamma\hat{S}_z} \quad (7)$$

によって得られ、持つべき重みはスピン量子数 s とスピン磁気量子数 m をもつ固有関数の完全基底 $\{|s; m\rangle\}$ によって展開することで Wigner 関数として得られる：

$$D_{m'm}^s(\Omega) = \langle s; m' | \hat{R}(\Omega) | s; m \rangle \quad (8)$$

これを用いてスピン射影演算子は

Figure 1. A schematic of the Hilbert spaces generated by Löwdin's projection operator (Left) and GCM projection operator (Right).

$$\hat{P}_{mm}^s = \int d\Omega D_{mm}^{s*}(\Omega) \hat{R}(\Omega) \quad (9)$$

となる。ただし本稿では通常のスピン非制限 (unrestricted) 状態を主に取り扱うため、 $\hat{S}_z$ の対称性は満たしているとした ($m' = m$)。また、簡略化のため以後 s, m を省略する。式 (9) は数値積分によって達成される。すなわち、グリッド点 $\{g: 1, \dots, N_g\}$ を用いて

$$\hat{P} \approx \sum_g^{N_g} w_g \hat{R}_g \quad (10)$$

とすることで十分な精度で表すことができる。

Löwdin 型と GCM 型のスピン射影演算子は数学的に同値である。しかしながら、前者ではヒルベルト空間を直交に探索しているため冗長となるが、後者ではスピン回転演算子に従って、軌道が回転した非直交な状態 $|\Phi_g\rangle \equiv \hat{R}_g |\Phi\rangle$ の適切な線形結合を取ることで、「非直交 CI」として非常にコンパクトな形でスピン対称性の復元を達成する (Figure 1)。このような形の波動関数を Spin-projected UHF (SUHF) と呼ぶ³⁰。

2.2 SUHF エネルギーと変分原理

SUHF 波動関数 $\hat{P}|\Phi\rangle$ のエネルギー期待値は一般的に

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{P}^\dagger \hat{H} \hat{P} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P}^\dagger \hat{P} | \Phi \rangle} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} \hat{P} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \approx \frac{\sum_g w_g E_g}{\sum_g w_g n_g} \quad (11)$$

と表される。ただし

$$E_g = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_g \rangle \quad (12)$$

$$n_g = \langle \Phi | \Phi_g \rangle \quad (13)$$

であり、また以下のような射影演算子の性質を用いた：

$$\hat{P}^2 = \hat{P} = \hat{P}^\dagger, \quad [\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (14)$$

ここで、 $|\Phi\rangle$ 及び $\hat{H}|\Phi\rangle$ は $\hat{S}_z$ の固有関数であり、オイラー角 α, γ についてあらかじめ解析的な積分が可能であるため、積分変数を β のみに簡略化できる。これにより、多くの場合 $N_g = 4$ 程度でスピン混入を数値的に完全に排除することが経験的にわかっている。

非直交な行列式間の重なり n_g は $|\Phi\rangle$ を表す分子軌道係数

Figure 2. Potential energy curves of the N_2 molecule with the 6-31G basis.

およびこれが $\hat{R}_g$ によって非直交に回転した $|\Phi_g\rangle$ を表す分子軌道係数によって容易に計算できる²⁴。また、遷移密度行列

$$(\rho_g)_{pq} = \frac{\langle \Phi | a_q^\dagger a_p | \Phi_g \rangle}{\langle \Phi | \Phi_g \rangle} \quad (15)$$

及び遷移 Fock 行列

$$(\mathbf{F}_g)_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} \langle pr | qs \rangle (\rho_g)_{sr} \quad (16)$$

を用いて、ハミルトニアンカップリング E_g は

$$E_g = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi_g \rangle}{\langle \Phi | \Phi_g \rangle} = \frac{1}{2} \text{Tr}[(\mathbf{h} + \mathbf{F}_g) \rho_g] \quad (17)$$

となる。ここで h_{pq} および $\langle pr | qs \rangle$ はハミルトニアン の 1 電子積分及び 2 電子積分である。また、以後 $p, q, r, s, \dots$ を一般的な分子軌道、 $i, j, k, l, \dots$ および $a, b, c, d, \dots$ を $|\Phi\rangle$ における占有軌道及び仮想軌道のラベルとして用いることとする。上式から、SUHF における計算量のオーダーは、原子軌道の数 M とすると、平均場近似 HF と同じ $O(M^4)$ である。ただしグリッド点数 N_g (≈ 4) に対して線形に増加する。

多くの場合、量子化学におけるスピン射影は UHF など最適化された BS 波動関数に用いられてきた (Projection-After-Variation, PAV)。一方で、演算子 $\hat{P}$ の存在下で $|\Phi\rangle$ を最適化する手法を VAP (Variation-After-Projection) と呼び、これは以下の式を満たす。

$$\delta E = \frac{\langle \Phi | (\hat{H} - E) \hat{P} | \delta \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} + \text{c.c.} = 0 \quad (18)$$

SUHF は平均場コストで EHF と同一の結果を与えるが、その波動関数の表現は大きく異なる。上で述べたとおり、後者では射影ヒルベルト空間を $\hat{S}^2$ 演算子の積として構築するのに対し、前者では数個の縮退した量子状態の重ね合わせとして記述する (Figure 1)。SUHF の驚くべきコンパクトさは主たる動的電子相関を含まないことも示唆している。Figure 2 に 6-31G 基底関数を用いて計算した N_2 分子の

ポテンシャル曲線を示す。SUHF は UHF から大きく改善されたエネルギーを与え、6 電子 6 軌道をもちいた CASSCF (6e,6o) をより良く近似しており、静的電子相関を描写することに成功している。しかしながら CASSCF と同様に、定量的精度のためには動的電子相関の取り扱いが必要となることは明らかである。

Tomita⁴⁶ や Scuseria ら⁴⁷ は、複数の SUHF 波動関数の重ね合わせとして基底状態の波動関数を展開することで動的電子相関の記述を試みている。しかし、これらの多成分法に用いられる BS 行列式の選択は任意であり、系統的ではないことから、エネルギー解析微分や構造最適化への発展は期待が難しい。一方で、通常の CISD などに見られるように、動的電子相関は参照状態に対する First-Order Interacting Space (FOIS), すなわち 1 電子・2 電子散乱した描像によって効率的に記述される。これには伝統的なポスト HF で採用される粒子-空孔励起を用いたアプローチが妥当であることが推察される。また、線形応答による励起状態計算においても、同様のことが言える。すなわち、“ポスト SUHF” の理論展開においては、 $\hat{P}$ をある種の「多配置生成子」として捉え、粒子-空孔励起を SUHF にではなく BS 行列式 $|\Phi\rangle$ に対して作用すると見通しが良い。これには励起配置間の射影カップリングのプログラマブルな定式化が必要である。そこで我々は、2 つの非直交な生成・消滅演算子基底における正規順序 (Normal-Order) の考えを導入し、Wick 定理及び一般化 Wick 定理を非直交な形式に拡張することで射影カップリングを導出できることを示した。多くの読者にとっては内容がなじみのないものであるため、ここでは詳しい議論を避けるが、興味ある読者は文献^{34,37}を参照されたい。

3. ポスト SUHF 法

3.1 時間依存 SUHF

SUHF からの励起状態は、時間依存 (TD) 外場に対する SUHF 波動関数の線形応答を考慮することで得られる³⁶。射影演算子は時間に対して不変であるため、時間依存 SUHF 波動関数は Thouless の定理より

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_0 t} \hat{P} \exp \left[\sum_{ai} u_{ai}(t) a_{ai}^\dagger \right] |\Phi\rangle \quad (19)$$

となる。ここで E_0 は非摂動時の SUHF エネルギーであり、 $\mathbf{u}(t)$ は以下の時間依存変分原理を用いて決定される⁴⁸⁻⁵⁰：

$$\left\langle \delta \Psi \left(1 - \frac{|\Psi\rangle\langle\Psi|}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \right) \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi \right\rangle = 0 \quad (20)$$

これを線形近似のもとで解くと、TDSUHF 方程式が得られる：

$$\mathbf{A}\mathbf{u} + \mathbf{B}\mathbf{u}^* = i\hbar\mathbf{S}\dot{\mathbf{u}} \quad (21)$$

ただし、

$$A_{aibj} = \frac{\langle \Phi_i^a | (\hat{H} - E) \hat{P} | \Phi_j^b \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \quad (22)$$

$$B_{aibj} = \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E) \hat{P} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \quad (23)$$

$$S_{aibj} = \frac{\langle \Phi_i^a | \hat{Q} \hat{P} | \Phi_j^b \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \quad (24)$$

$$\hat{Q} = 1 - \frac{\hat{P} |\Phi\rangle\langle\Phi| \hat{P}^\dagger}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \quad (25)$$

である。通常の TDHF^{24,51} と同様に、

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{X}e^{-i\omega t} + \mathbf{Y}^*e^{i\omega t} \quad (26)$$

と調和振動する場合、TDSUHF 方程式は以下の非エルミート一般化固有値問題に帰着される。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (27)$$

これらの射影行列要素は N_g 個の同様の非直交行列要素の線形結合であるため、計算コストはただだか N_g 倍となるだけで、TDHF のスケールリングと変わらない。しかもその計算はそれぞれのグリッド点において独立であるため、並列化が容易である。

参照状態が厳密である場合、 $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ である。SUHF が十分に良い近似である場合、同様に $\mathbf{B}$ を無視することができる。これはよく知られた Tamm-Dancoff 近似に対応し⁵²、その方程式は

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{S}\mathbf{X} \quad (28)$$

となる。この場合、 I 番目の励起状態は

$$|I\rangle = \frac{1}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \hat{Q} \hat{P} \sum_{ai} X_{ai}^I |\Phi_i^a\rangle \quad (29)$$

となることから、これは 1 電子 CI (CIS) が射影された波動関数である。そのため、このような手法を EHF に倣い Spin-Extended CIS (ECIS) と呼ぶ。

Figure 3 は TDUHF と TDSUHF を用いて最も簡単な分子である H_2 分子の一重項励起エネルギーを結合距離の関数としてプロットしたものである。ただし基底関数として 6-311++G** を用いた。これは非常にシンプルな系であるが、それゆえに従来手法の問題点を明確に浮き彫りにする。ただし点は FCI を表し、TDUHF では $\langle \hat{S}^2 \rangle$ が合理的に小さく最も一重項に近い状態を選択している。Figure 3 から明らかな通り、結合が長くなると多配置性が現れ、通常の TDUHF は破綻してしまう。UHF の基底状態解離曲線 (例えば Figure 2) は一見正しく見えるが、スピン混入を起こし定性的に誤った UHF 波動関数からの励起状態は必然的に非物理的な描像しか得られないことを意味しており、 H_2 の

Figure 3. Singlet excitation energies of the H₂ molecule (6-311++G** basis).

ような非常に簡単な分子にさえ適用できないことは驚きに値する（なお、この結果は TDDFT を用いても全く同様である）。

一方で、SUHF を参照状態に用いた TDSUHF は、見事に FCI の励起エネルギーを再現している。特に、▽で表される FCI の励起状態は、平衡核間距離付近 (< 1 Å) において HF からの 2 電子励起配置が主配置である。このことから、TDSUHF は興味深いことに（限定的ではあるが）2 電子励起状態についても取り扱えることが分かる。

H₂ は参照状態とスピン対称性が非常に重要であることを示唆する一例である。一般的に TDSUHF は静的電子相関を巧みに記述し、TDUHF よりも高精度である。その一方で、TDSUHF は平均場近似である SUHF の線形応答近似に過ぎず、複雑な多電子系になると誤差が生まれる。これを補正するためには動的電子相関を取り込む必要がある。そこで次節からは動的電子相関について取り扱う。

3.2 配置間相互作用

動的電子相関は 2 電子の散乱効果が生み出す相関がメインとなり、SUHF や ECIS では記述が困難である。例えば Figure 1 における N₂ 分子の SUHF ポテンシャル曲線は、動的電子相関の欠如から、FCI の曲線から大きく乖離している。SUHF の枠組みでこれを取り入れる最もシンプルな方法として 1 電子・2 電子励起配置の線形結合を取る手法 “Spin-Extended CISD” (ECISD) がある^{34,37}。ECISD 波動関数は CISD において露わに射影されており、

$$|\Psi_{\text{ECISD}}\rangle = c_0 \hat{P}|\Phi\rangle + \sum_{ai} c_i^a \hat{P}|\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{aij} c_{ij}^{ab} \hat{P}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle \quad (30)$$

となる。各励起行列式 $|\Phi_\mu\rangle$ は必然的に BS であり、射影演算子によって $\hat{P}|\Phi_\mu\rangle$ は多配置なものとなる。ECI では実際に用いる励起演算子 (ECISD なら 1・2 電子) よりも高次の励起配置空間を持ち、通常の CI よりも広いヒルベルト空間を張ることで、より高精度になることが約束される。

$$\text{ECISD エネルギー期待値 } E_{\text{ECISD}} = \langle \Psi_{\text{ECISD}} | \hat{H} | \Psi_{\text{ECISD}} \rangle$$

Figure 4. Errors from the FCI energy for the potential curve of the N₂ molecule (kcal/mol).

$\langle \Psi_{\text{ECISD}} | \Psi_{\text{ECISD}} \rangle$ を CI 係数に対して変分的に最小化すると一般化固有値問題となる：

$$\langle \Phi_\mu | (\hat{H} - E_{\text{ECISD}}) | \Psi_{\text{ECISD}} \rangle = 0 \quad \forall \mu \quad (31)$$

線形方程式にエネルギーが出てきていることから、打ち切った CI によって引き起こる「サイズに対する矛盾性 (size-inconsistency)」が存在する。すなわち、取り扱う電子数が多くなると ECISD エネルギーのエラーが大きくなる⁵³。これは CI ではよく知られた問題である。このエラーを取り除く方法として、ECISD においても、通常の CISD や MRCISD などと同様に、Davidson 補正が有効な手段となる^{54,55}。Davidson の +Q 補正は、2 電子散乱が同時に違う場所で行われることで全体として 4 電子散乱 (Quadruples) となっている状態の寄与を近似する。一般的な CISD などのケースでは、補正項は摂動論に基づいて参照状態の係数 c_0 と相関エネルギー E_c を用いて、 $\Delta E_Q = (1 - c_0^2) E_c$ と定式化されるが、ECISD では射影された配置同士が非直交であるため、式 (30) の c_0 をそのまま用いることができない。そこで、ECISD が張るヒルベルト空間から SUHF 空間を取り除いた「動的電子相関に寄与する空間の割合」を計算し、これを用いる。これは式 (25) で定義した演算子 $\hat{Q}$ によって容易に達成でき、ECISD の Davidson 補正は

$$\Delta E_Q = \frac{\langle \Psi_{\text{ECISD}} | \hat{Q} | \Psi_{\text{ECISD}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{ECISD}} | \Psi_{\text{ECISD}} \rangle} (E_{\text{ECISD}} - E_{\text{SUHF}}) \quad (32)$$

となる。この効果を *a posteriori* に取り入れたものを ECISD+Q と呼ぶ。ECISD では size-inconsistency エラーが大きいが、ECISD+Q ではより高精度となる³⁷。

Figure 4 は N₂ 分子 (6-31G 基底) の結合解離ポテンシャル曲線について、FCI からのエネルギー差を取ったものをプロットしたグラフである³⁴。量子化学における「ゴールドスタンダード」と呼ばれる CCSD や CCSD (T) は期待される通り、平衡核間距離 1.098 Å 付近では非常に高精度である。これはこの構造においては HF が非常に良い描像を持つからである。しかし、三重結合解離過程の記述には

Figure 5. H₁₂ slab model. Figure 6. Energy changes in a.u. with increase in the lattice parameter R_{H-H} for the H₁₂ slab model

HF から 6 電子励起した配置が最低限必要であるが、CCSD ではこれを正しく持たないため、RHF 参照の RCCSD は 2 Å 以上の核間距離でエネルギーが発散し、UHF 参照の場合でも UCCSD (T) は大きなエラーを引き起こす (~ 10 kcal/mol)。このことから N₂ 分子の正確な計算は非常に難しいことが知られている。

一方で、SUHF では Löwdin の射影演算子にみられるような $\hat{S}^2$ による 6 電子励起を本質的に内在する。このため、ECISD では、ポスト SUHF として正しい電子相関の描像が期待できる。実際、ECISD では UCCSD (T) と同等のエラーを持ち、ECISD+Q では全ての点においてほぼ厳密解を与えている (誤差は < 1 kcal/mol)。ECISD における主要なエラーは size-inconsistency 由来であり、Davidson の size-consistent 補正によって解消されている。ECISD における UCISD からの改善は劇的であり、繰り返すが、その計算コストはただだか N_g 倍である。

また、静的電子相関がより重要となるトイモデルとして、水素原子を 4×3 の格子に 12 個並べたスラブ (Figure 5) を考える。最小基底関数系 STO-3G を用いるとこの系はハバード模型に類似している。格子定数すなわち原子間距離 R_{H-H} によって電子相関の描像が大きく変わり、原子同士が離れると複雑な量子もつれを起こす^{56,57}。その記述に必要な CAS (12e,12o) は FCI そのものであり、この場合 853,776 個もの行列式を取り扱う必要がある。Figure 6 に示すとおり、多くの従来法が記述に失敗している一方で、ECISD+Q は FCI を非常に精度良く近似しており、FCI からの最大誤差は 2.8 mHartree ≈ 1.8 kcal/mol である。ECISD+Q

に必要な行列式の数 は 1,819 個であり (SUHF における 1 電子および 2 電子励起配置の数)、圧倒的な低コスト化に成功している³⁴。

このように、ECISD は静的電子相関と動的電子相関をバランス良く記述し、特に Davidson 補正と併用することで従来の高価な MR 法に代替する可能性がある。ここでは詳細には触れないが、本手法のエネルギー解析微分も我々によって導出されており、これを用いた分子構造の最適化や物性値計算も可能となっている^{38,39}。

3.3 結合クラスター

行列式の線形展開である CI は変分的にエネルギーを最小化することによってエネルギーと CI 係数を決定する。しかしながら前節でも論じたとおり、size-consistency を満たさないことによって生じるエラーが大きくなる。これに対し、CC は厳密に size-consistent である。しかしながら、SUHF に対する CC は指数展開を打ち切れない非線形方程式が生じるため、厳密な取り扱いが多項式時間のコストでは不可能である^{39,58,59}。そこで何らかの近似を加える必要が出てくる。

一般的な Spin-extended CCSD (ECCSD) の波動関数は次のような形を取る^{41,42}：

$$|\Psi_{\text{ECCSD}}\rangle = \hat{P} \left((1 + \hat{Q}e^{\hat{T}}) |\Phi\rangle \right) \quad (33)$$

ただし

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \quad (34)$$

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a a_a^\dagger a_i \quad (35)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (36)$$

である。ここでは単純に $\hat{P}e^{\hat{T}}$ を用いず、 $\hat{Q}$ を導入することで、SUHF 空間と ECCSD が生み出す相関空間を明確に直交化し、これらを分離して取り扱うことで下で議論する $\mathbf{t}$ の冗長性を前もって取り除いている。エネルギーと $\mathbf{t}$ はそれぞれの空間に射影することで得られる。すなわち

$$E_{\text{ECCSD}} = \langle \Phi | \hat{H} | \Psi_{\text{ECCSD}} \rangle \quad (37)$$

$$r_\mu = \langle \Phi_\mu | \hat{Q} (\hat{H} - E_{\text{ECCSD}}) | \Psi_{\text{ECCSD}} \rangle = 0 \quad (38)$$

である。

本方程式を解く上で問題点が 2 つある。1 つ目は射影演算子の中に脱励起効果があるため、上で述べたとおり展開を打ち切ることが出来ない問題である。これには方程式の線形化³⁹ か、 $e^{\hat{T}}$ をテイラー展開し CCSD を再現する項 ($\hat{T}_2^2$ など) を含めることで近似した方程式を用いる^{41,42}。前者を Spin-extended Linearized CCSD (ELCCSD)、後者を Spin-extended approximate CCSD (EACCSD) と呼ぶ。もう 1 つ

の問題点は、式 (37, 38) が冗長な非線形方程式であるため、これらを満たす $\mathbf{t}$ が無限に存在し、 E_{ECCSD} が一意的に定まらないということである。これは TDSUHF で見られる式 (24) と同じ ECCSD 方程式のメトリック

$$S_{\mu\nu} = \frac{\langle \Phi_\mu | \hat{P} \hat{Q} | \Phi_\nu \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle} \quad (39)$$

がゼロ空間を含むということを意味し、射影励起配置が非直交であることに由来する。なお、CI や LCC のような線形方程式においても、パラメータ $\mathbf{t}$ は一意的に求まらないが、これらのエネルギーは必然的にゼロ空間を取り除くので問題ない（一意的に定まる）。ECCSD 方程式において $\mathbf{t}$ の冗長性を取り除くには、 $\mathbf{S}$ 行列を対角化し、特異値（ゼロ固有値）に対応するゼロ空間を方程式から取り除けば良い。数学的には、ムーア・ペンローズ逆行列 $\mathbf{S}^+$ を用いて射影した $\tilde{\mathbf{t}} = \mathbf{S}\mathbf{S}^+\mathbf{t}$ を用いることでこの要請は満たされる。ところが $\mathbf{S}$ 行列の次元は 1 電子・2 電子励起の次元と同じであるため、ある程度大きな系になると完全な対角化（逆行列化）は不可能である。また、一般的に特異値の数は多く、例えば cc-pV5Z 基底を用いたフッ素分子では 2,421 個の特異値が存在する。この場合ゼロ空間を保存するためのメモリは 40 GB を上回るため⁴²、Davidson 法⁶⁰や Lanczos 法などの反復対角化を用いてもゼロ空間の射影は困難であることは容易に想像できる。

そこで我々は、非線形方程式を解く際に $\tilde{\mathbf{t}} \approx \sum_k d_k \mathbf{S}^k \mathbf{t}$ として近似する反復ゼロ空間射影法を新規に考案した⁴²。ここで $\mathbf{S}^k \mathbf{t} (k \geq 1)$ は常にゼロ空間と直交なベクトルであることが保証されており、 d_k は DIIS (direct inversion of the iterative subspace) 法で得られる係数である。これによって低コストに ECCSD 方程式を解くことを可能にした。

様々なベンチマーク計算により、EACCSD は ECISD における大部分の size-inconsistency 誤差を取り除き、ECISD+Q と同等かそれ以上の精度を持つことが示された⁴¹。また、従来の CCSD と異なり、動的電子相関のみならずスピン射影効果によって静的電子相関を取り扱える。例として、文献⁶¹で用いられている代表的な小分子に対して一重項-三重項エネルギー分裂 ($T_e = E_{\text{Singlet}} - E_{\text{Triplet}}$) を計算した結果を Figure 7 にまとめる。ここで、 ΔT_e は実験値からの誤差を kcal/mol 単位で表しており、用いた基底関数は aug-cc-pVQZ である。また、Figure 7 において斜影部は一重項状態で静的電子相関が強く働く系を意味している。精度の良い T_e のためには、一重項および三重項の描写において、バランスの良い電子相関を記述出来ている必要がある。図から明らかな通り、CCSD(T) は静的電子相関が大きい場合、三重項状態に比べて一重項状態の電子相関エネルギーを過小評価してしまい T_e に大きな誤差が生じる。SUHF は計算結果の精度にばらつきが見られるが、これは 2 つのスピン状態において動的電子相関の大きさが若干異なることを示唆

している。ECISD は T_e の計算において size-inconsistency エラーがキャンセルされ十分良好な結果が得られるものの、ECISD+Q ではこれを悪化させてしまう（ただし Figure 7 には図示しない）。これに比べ、EACCSD では多くのケースで ECISD より高精度な結果が得られることがわかった。ただし size-consistency に重要な $\hat{T}_2^2$ の効果を線形近似した ELCCSD は ECISD に比べて誤差が大きくなってしまっている。このことから、高次の励起項を正しく取り扱う必要があることが分かる。

また、遷移金属錯体に対する応用計算として、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ の核を取り上げる。 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ は生体内酵素において酸素輸送・貯蔵システムとして働いたり、特定の酸化反応で触媒として機能する^{62,63}。これらの反応において Cu の酸化状態が異なる 2 つの異性体、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxodicopper(II)}$ と bis($\mu\text{-oxo}$)copper(III) の異性化反応 (Figure 8) がメカニズムの鍵を握ると考えられている。しかしながらこれらの間で（静的）電子相関の描像は大きく異なることが知られている。そこで多岐にわたる手法によって異性化反応のポテンシャルエネルギー計算が試みられてきたが、定量的な理解に対して未だコンセンサスが得られていない^{47,64-68,31}。Figure 9 は、bis($\mu\text{-oxo}$)copper(III) の構造を $f=0$ とし、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxodicopper(II)}$ を $f=100$ としたときの線形補間によって反応座標 f を定め、これに従ってエネルギー変化をプロットしたものである。基底関数には Stuttgart 擬ポテンシャル ECP10MWB を用いた。

Figure 7. Errors from experimental values for singlet-triplet splitting energies T_e (kcal/mol). The shaded region indicates the systems with non-negligible static correlation.

Figure 8. Isomerization of the $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ core. Reprinted (adapted) with permission from Ref. (42).

Figure 9. Potential energy curves of the isomerization of the $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ core along the reaction coordinate f . Reprinted (adapted) with permission from Ref. (42).

Yanai と Chan らによる Strongly-Contracted Canonical Transformation Theory with Singles and Doubles (SC-CTSD) は CASSCF から出発する一種の MRCC である^{69–71}。SC-CTSD では励起演算子の自由度が失われる近似を取り入れているものの、活性空間の巨大さ (28e, 32o) から非常に高精度であると考えられる⁶⁸。SC-CTSD の結果は、 $f=0$ の構造が $f=100$ の構造に比べて約 27 kcal/mol 不安定であることを意味している。CASPT2^{72,73} などにみられる摂動論の結果は活性空間の取り方に大きく依存してしまっており、信頼性のある議論が難しい⁶⁶。SUHF は電子相関の大部分を無視するため、 $f=40$ の中間構造が安定であるという誤った結果を導く。これに対して ECISD では動的電子相関を含め、CASPT2 と同様のカーブを描くが、このような多電子系では size-inconsistency エラーに起因するエネルギー誤差が大きいと推察される。一方で、ECISD+Q と EACCSO は興味深いことにほぼ同じ結果を与えており、エネルギー差はどちらも約 23 kcal/mol である⁴²。これらのポテンシャルカーブは SC-CTSD に良く似ており、妥当な結果を与えていることが分かる。

最後に、通常の CCSD では $f=100$ におけるエネルギー (−542.066 a.u.) が EACCSO のもの (−542.077 a.u.) と比べて 7 kcal/mol ほど高い一方、 f が小さくなるにつれ相関エネルギーを過小評価し、 $f=0$ では 25 kcal/mol 高くなっている。このことから、 $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-peroxodicopper(II)}$ よりも bis($\mu\text{-oxo}$)copper(III) においてより多配置性が強くなり、静的電子相関の役割が重要になることが示唆される³¹。

3.4 摂動論

ECISD や EACCSO は十分な精度を持つ手法であるが、計算コストは通常の CISD や CCSD と同じく $O(N^6)$ でスケールするため、大規模な分子に対してはそれなりの計算実行時間が必要となる。また、EACCSO で現れる非線形方程式は、通信コストの観点からメモリ分散型の並列化との相性が良くない。これに対し、摂動論は精度とコストの balan-

スを保ち、現れる方程式が線形であるため並列化に適している。ここでは SUHF に対する 2 次の摂動論 (PT2) について議論する^{35,43}。

Rayleigh-Schrödinger 摂動論では、ハミルトニアン $\hat{H}$ を簡単に解けるゼロ次のハミルトニアン $\hat{H}_0$ とそれ以外の $\hat{V}$ に分け、Schrödinger 方程式を摂動パラメーター λ についてオーダーごとに展開する。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (40)$$

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda |\psi_1\rangle + \lambda^2 |\psi_2\rangle \dots \quad (41)$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 \dots \quad (42)$$

ここでの目的はゼロ次の波動関数を SUHF とし ($|\psi_0\rangle \equiv \hat{P}|\Phi\rangle$)、2 次のエネルギーを求めることにある。

$$E_2 = \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_1 \rangle \quad (43)$$

ただし、 $|\psi_1\rangle$ は $|\psi_0\rangle$ に対して正しく直交であるように $\hat{Q}$ を用いて次のような線形結合として表す^{35,43}：

$$|\psi_1\rangle = \hat{Q} \hat{P} \sum_{\mu} t_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle \quad \mu \in \text{singles, doubles} \quad (44)$$

ここで μ は 1 電子・2 電子励起配置を取る。射影されたこれらの配置は SUHF に対して正しく FOIS を張ることが証明できる (よって三電子励起射影配置 $\hat{P}|\Phi_{ijk}^{abc}\rangle$ などの寄与はない)³⁷。一次の Schrödinger 方程式を $\{\hat{Q} \hat{P} |\Phi_{\mu}\rangle\}$ の空間内で解くことで、 t ひいては E_2 が求まる。

摂動論において重要なのは $\hat{H}_0$ の取り方である。これは完全に任意であるが、 E_2 の精度を大きく左右する。例えば HF 参照の場合、 $\hat{H}_0$ は 1 電子ハミルトニアンであるフォック演算子が自然な定義である (Møller-Plesset 摂動論)。一方で SUHF では $\hat{P}|\Phi\rangle$ が固有関数となるような固有値問題を解いていないので、ここでは CASPT2^{72,73} と同様に一般化フォック演算子

$$\hat{f} = \sum_{pq} f_{pq} (a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\alpha} + a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\beta}) \quad (45)$$

を用いることを考える。ここで $\mathbf{f}$ は一般化フォック行列であり、SUHF のスピンフリーな 1 電子密度行列 D_{pq} を用いて

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{sr} \left(\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right) \quad (46)$$

で定義される。すると、もっともらしい $\hat{H}_0$ として

$$\hat{H}_0 = \hat{P} \hat{f} \hat{P} + \hat{Q} \hat{f} \hat{Q} \quad (47)$$

が考えられる。ただし $\hat{P} = 1 - \hat{Q}$ は SUHF 空間への射影演算子である。この $\hat{H}_0$ を用いた摂動論を SUPT2 と呼ぶ⁴³。

CASPT2 と同様に、SUPT2 では t の分母が発散することが多くある。これは、ゼロ次のハミルトニアンを経験的パラメータ ϵ だけシフトさせる、いわゆるレベルシフトによっ

Table 1. Lowest Singlet–Triplet Excitation Energies for Transition-Metal Complexes (eV).

	Ferrocene	[Fe(NO)(CO) ₃] [−]
	³ E ₁ [′]	³ A ₁
HF	0.02	—
MP2	1.98	—
CASSCF ^a	0.97 ^b , 1.91 ^c	2.27 ^d , 1.76 ^e , 2.44 ^f
NEVPT2 ^a	1.88 ^b , 2.09 ^c	2.63 ^d , 3.40 ^e , 2.43 ^f
SUHF	2.03	3.30
SUPT2	1.55	2.57
Ref	1.74 ^g	2.32 ^h

^aTaken from Ref. (82). ^bActive space of (10e, 7o). ^cActive space of (18e, 15o). ^dActive space of (10e, 8o). ^eActive space of (14e, 9o). ^fActive space of (16e, 14o). ^gExperimental value taken from Ref. (78). ^hMRCI+Q with an active space of (14e, 9o), from Ref. (83).

て回避することができる^{74,75}。通常、 ε は実数であるが、虚数シフト ($i\varepsilon$) は発散を完全に防ぎ、かつ分母の振る舞いの良いときの ε によるエラーを大きく抑えるため有用であることが知られている^{75,76}。本稿では以後、 $\varepsilon = 0.2 \text{ a.u.}$ とした虚数シフト SUPT2 を用いる⁷⁷。

SUPT2 において得られる大規模な線形方程式は、ECISD や EACCSO と比較して平易であり、メモリ分散型並列実装に適している。本実装では、 ij ペアに対して t_{ij}^{ab} を各ノードに MPI 分散することで、ノード当たりのメモリ量が少ない一般的なスーパーコンピュータを用いた大規模な系に対する適用が可能になっている⁷⁷。

SUPT2 では遷移金属錯体の計算が低コストに可能である。フェロセンとイオン錯体 [Fe(NO)(CO)₃][−] について種々の摂動論を用いて T_e (一重項–三重項エネルギー分裂) を計算した結果を Table 1 にまとめた。ただしどちらも cc-pVTZ 基底関数を用いている。フェロセンは静的電子相関をほとんど含まない、比較的簡単な閉殻一重項分子であることが知られている⁷⁸。このことは、MP2 で十分な精度で T_e の実験値を再現できていることから分かる (HF: 0.02 eV, MP2: 1.98 eV, 実験値: 1.74 eV⁷⁹)。CASSCF から出発する 2 次の摂動論である NEVPT2^{80–82} や SUHF から出発する SUPT2 でも同様の結果であり、MP2 と比較して T_e について大きな改善は見られない⁸³。これらの結果は、フェロセンでは動的電子相関が主要な役割を果たすことを意味している。

一方で、[Fe(NO)(CO)₃][−] では静的電子相関の取り扱いが重要になる。特に ³A₁ の対称性は単配置の HF や MP2 では得ることが原理的に出来ない。Table 1 から NEVPT2 では CAS 空間の変化が結果に対して大きな影響を及ぼすことが分かる。適切な活性軌道の選択が CASSCF では必要であり、これが計算実行の難しさに繋がっている⁸³。その一方で SUHF では多くの場合このような選択は必要ない (ただし任意の空間対称性を満たすためには、HF と同様に初期軌道が重要となることがある)。SUHF の T_e は 3.30 eV となり、

Figure 10. Potential energy curves of Cr₂ computed by several methods.

高精度な MRCI+Q (2.32 eV)⁸⁴ と比較して 1 eV 程度過大評価している。SUPT2 では SUHF に対して動的電子相関を考慮することで NEVPT2 と同程度の結果 (2.57 eV) を得ることに成功した。

最後の例として、Cr₂ 分子について述べる。Cr₂ 分子の電子状態の記述は、平衡核間距離 (実験値 1.68 Å) においても 6 重結合内の 12 電子が作り出す静的電子相関と動的電子相関が非常に大きいことから理論的予測が大変困難な系として知られる^{74,85–94}。3d-3d 軌道による 5 重結合と 4s 軌道による σ 結合は性質が異なるため、結合解離曲線は 2 重井戸型構造を持つことが実験的に観測されている⁹⁵。Figure 10 に示すとおり、cc-pVQZ 基底を用いた SUPT2 では、平衡核間距離は 1.67 Å と正しく予測され、そのポテンシャルカーブは SUHF から大きく改善された 2 重構造を持つ。また、結合解離エネルギーは 1.79 eV であり、これは実験による推測値 1.45–1.56 eV^{91,96–98} と比較しても妥当な値である。ただしより詳細な議論は相対論効果を含んだ計算によって定量的になされる必要がある。ECISD+Q で十分な定性的記述が得られない理由として、CI の取り扱いでは縮退した結合性・反結合性軌道間で必要な高次の励起が SUPT2 に比べてうまく近似出来ていないことが考えられる。たとえば、近似的に *a priori* な size-consistency 補正を加えた CI である Spin-Extended Coupled Electron Pair Approximation³⁹ は SUPT2 と同様のカーブが得られている。いずれにせよ、重要なのは、SUPT2 がより高コストな UCCSD (T) や ECISD+Q と比べて Cr₂ を正しく描写出来ているということである。このことから SUPT2 は計算コストとパフォーマンスのバランスについて大きなポテンシャルを秘めていることが期待できる。

4. おわりに

本稿では、我々が開発してきたスピン射影に関する発展的手法について解説した。スピン射影による静的電子相関は Löwdin の描像では $\hat{S}^2$ の積として得られるが、この多電子励起効果をスピン軌道回転効果の線形結合として表すことで、コンパクトな SUHF 波動関数を導いた。射影演算子

$\hat{P}$ を多配置の生成子として用いることで、ポスト HF にパラレルな系統的な波動関数理論を構築した。その計算コストは一般的に従来法の N_g 倍であるが、ポスト SUHF はポスト HF と比較し、静的電子相関の描像が大幅に改善され、正準的な高コスト多配置法に匹敵する結果を与える。これらの手法は、有機化合物のみならず、遷移金属化合物についても適用可能であることを、一重項–三重項エネルギー分裂やポテンシャルカーブ計算を例に取って示した。実際、DFT のコミュニティで頻繁に用いられている近似スピン射影は遷移金属錯体に対して有効なアプローチであることが知られている^{10–13}。ポスト SUHF はこれを超えた、波動関数理論における完全なスピン射影である。すなわち、現在近似スピン射影を用いた DFT で行われている多くの研究において、ポスト SUHF を用いてより高精度に議論することが可能になると期待される。

一方で、本稿で取り扱った電子相関理論は TDSUHF をのぞいて State-Specific な基底状態計算が主であり、励起状態を含む多状態を取り扱えない。しかしながら、例えば有機太陽光発電における一重項励起子分裂のプロセスではスピンの強くもつれた励起状態が、光反応のダイナミクスでは円錐交差など多状態の縮退した描像がそれぞれ重要になる。ここで紹介した手法を励起状態計算や多状態に拡張することは原理上十分に可能であり、様々な反応を包括的に取り扱うにはこうした発展も重要になるだろう。また、スピン射影におけるスピン回転演算子 $\hat{R}(\Omega)$ はユニタリーであり、パウリのスピン演算子が主幹をなすゲート式量子コンピュータと非常に相性が良い。例えば、量子コンピュータではユニタリー CC における展開もスピン射影を含めて厳密に取り扱うことが可能であるため、EACCS のような打ち切りによる近似が必要ない⁴⁴。このような観点から量子コンピュータとの融合に向けても開発を進めている。

本研究は Troy Van Voorhis 教授 (MIT) および天能精一郎教授 (神戸大) のご協力の下行われました。また、多くのディスカッションをしていただいた Gustavo E. Scuseria 教授 (Rice 大)、上島基之博士、大塚勇起博士、大西裕也博士、Xu Enhua 博士、そして分子科学討論会で議論してくださった皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) Bartlett, R. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359–401.
- (2) Bartlett, R. J.; Musiał, M. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 291–352.
- (3) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173.
- (4) Siegbahn, P.; Heiberg, A.; Roos, B.; Levy, B. *Phys. Scr.* **1980**, *21*, 323–327.
- (5) Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2384–2396.
- (6) Ziegler, T.; Rauk, A.; Baerends, E. J. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261–271.
- (7) Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 395–399.
- (8) Yamaguchi, K.; Yabushita, S.; Fueno, T. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2321–2322.
- (9) Szabo, A.; Ostlund, N. S. In *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publishing, Mineola, New York, 1996.
- (10) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- (11) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *109*, 131–143.
- (12) Yamaguchi, K.; Fukui, H.; Fueno, T. *Chem. Lett.* **1986**, 625–628.
- (13) Edgecombe, K. E.; Becke, A. D. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 427–432.
- (14) Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1509–1520.
- (15) Löwdin, P.-O. *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 328–334.
- (16) Mayer, I. *Adv. Quantum Chem.* **1980**, *12*, 189–262.
- (17) Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4530–4534.
- (18) Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3075–3078.
- (19) Knowles, P. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6991–8998.
- (20) Knowles, P. J.; Handy, N. C. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3097–3100.
- (21) He, Y.; Cremer, D. *Theor. Chim. Acta* **2000**, *105*, 132–144.
- (22) Tsuchimochi, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064101.
- (23) Davidson, E. R.; Clark, A. E. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 1–9.
- (24) Ring, P.; Schuck, P. In *The Nuclear Many-Body Problem*; Springer-Verlag, 1980.
- (25) Coleman, A. J. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 668–687.
- (26) Coleman, A. J. *J. Math. Phys.* **1965**, *6*, 1425–1431.
- (27) Percus, J. K.; Rotenberg, A. *J. Math. Phys.* **1962**, *3*, 928–932.
- (28) Lefebvre, R.; Prat, R. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 388–390.
- (29) Scuseria, G. E.; Jiménez-Hoyos, C. A.; Henderson, T. M.; Samanta, K.; Ellis, J. K. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 124108.
- (30) Jiménez-Hoyos, C.; Henderson, T.; Tsuchimochi, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 164109.
- (31) Samanta, K.; Jiménez-Hoyos, C. A.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4944–4949.
- (32) Rivero, P.; Jiménez-Hoyos, C. A.; Scuseria, G. E. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8073–8080.
- (33) Stein, T.; Jiménez-Hoyos, C. A.; Scuseria, G. E. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 7261–7266.
- (34) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 011101.
- (35) Tsuchimochi, T.; Van Voorhis, T. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 164117.
- (36) Tsuchimochi, T.; Van Voorhis, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 124103.
- (37) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1741–1759.
- (38) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 074104.
- (39) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1667–1681.
- (40) Tsuchimochi, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 144114.
- (41) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. L. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 044109.
- (42) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. L. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 265–278.

- (43) Tsuchimochi, T.; Ten-no, S. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 6688–6702.
- (44) Tsuchimochi, T.; Mori, Y.; Ten-no, S. L. arXiv:2004.12024, 2020.
- (45) Thouless, D. J. *Nucl. Phys.* **1960**, *21*, 225–232.
- (46) Tomita, N. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045110.
- (47) Jiménez-Hoyos, C. A.; Rodríguez-Guzmán, R.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 204102.
- (48) Frenkel, J. In *Wave Mechanics, Advanced General Theory*; Clarendon Press, Oxford, 1934.
- (49) Löwdin, P.-O.; Mukherjee, P. K. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *14*, 1–7.
- (50) Moccia, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1973**, *7*, 779–783.
- (51) McWeeny, R. In *Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Academic Press, London, 1992.
- (52) Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *314*, 291–299.
- (53) Duch, W.; Diercksen, G. H. F. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3018–3030.
- (54) Davidson, E. R. In *The World of Quantum Chemistry*; Reidel, Dordrecht, 1974.
- (55) Langhoff, S. R.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 61–72.
- (56) Phillips, J. J.; Zgid, D. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 241101.
- (57) Knizia, G.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1428–1432.
- (58) Qiu, Y.; Henderson, T. M.; Zhao, J.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 064111.
- (59) Qiu, Y.; Henderson, T. M.; Zhao, J.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 164108.
- (60) Davidson, E. R. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17*, 87–94.
- (61) Bao, J. L.; Sand, A.; Gagliardi, L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4274–4283.
- (62) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2606.
- (63) Gerdemann, C.; Eicken, C.; Krebs, B. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 183–191.
- (64) Gherman, B. F.; Cramer, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 723–753.
- (65) Malmqvist, P. A.; Pierloot, K.; Shahi, A. R. M.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 204109.
- (66) Cramer, C. J.; Włoch, M.; Piecuch, P.; Puzzarini, C.; Gagliardi, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1991–2004.
- (67) Cramer, C.; Kinal, A.; Włoch, M.; Piecuch, P.; Gagliardi, L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11557–11568.
- (68) Yanai, T.; Kurashige, Y.; Neuscamman, E.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 024105.
- (69) Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194106.
- (70) Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 104107.
- (71) Neuscamman, E.; Yanai, T.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 024106.
- (72) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J. Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483–5488.
- (73) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
- (74) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215–223.
- (75) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 196–204.
- (76) Park, J. W.; Al-Saadon, R.; Strand, N. E.; Shiozaki, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 4088–4098.
- (77) Tsuchimochi, T.; Yoshimura, K.; Shimomoto, Y.; Ten-no, S. L. in preparation, 2020.
- (78) Ishimura, K.; Hada, M.; Nakatsuji, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6533–6537.
- (79) Armstrong, A. T.; Smith, F.; Elder, E.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4321–4328.
- (80) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- (81) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297–305.
- (82) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138–9153.
- (83) Sayfutyarova, E. R.; Sun, Q.; Chan, G. K.-L.; Knizia, G. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 4063–4078.
- (84) Lin, C.-H.; Pursley, D.; Klein, J. E. M. N.; Teske, J.; Allen, J. A.; Rami, F.; Köhn, A.; Plietker, B. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7034–7043.
- (85) Andersson, K.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å.; Widmark, P.-O. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 391–397.
- (86) Stoll, H. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 793–802.
- (87) Dachselt, H.; Harrison, R. J.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 152–155.
- (88) Müller, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12729–12740.
- (89) Coe, J.; Murphy, P.; Paterson, M. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *604*, 46–52.
- (90) Purwanto, W.; Zhang, S.; Krakauer, H. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 064302.
- (91) Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094104.
- (92) Vancoillie, S.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1647–1655.
- (93) Guo, S.; Watson, M. A.; Hu, W.; Sun, Q.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 158.
- (94) Sokolov, A. Y.; Chan, G. K.-L. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 064102.
- (95) Casey, S. M.; Leopold, D. G. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 816–830.
- (96) Su, C.-X.; Hales, D. A.; Armentrout, P. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 199–204.
- (97) Hilpert, K.; Ruthardt, R. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 724–731.
- (98) Simard, B.; Lebeault-Dorget, M.-A.; Marijnissen, A.; ter Meulen, J. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9668–9674.

(受理日 2020年7月3日)

土持 崇嗣 (つちもち たかし)

所属：神戸大学大学院システム情報学研究科

専門分野：量子化学・計算化学

連絡先：〒 657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1

電子メール：tsuchimochi@gmail.com

URL：http://www2.kobe-u.ac.jp/~tsuchimo/