

無限次 FW 変換のエネルギー勾配法の開発と応用

(首都大院・理工¹、JST-CREST²) 清野淳司¹、波田雅彦^{1,2}

[序] 相対論効果は重原子を含む分子の化学現象において重要であり、相対論的な要請を満たした手法として 4 成分 Dirac 法がある。しかし、この方法は計算コストが大きく、現在、適用範囲は小さい系に限られている。近年、1 電子 Dirac ハミルトニアン¹の完全なブロック対角化を行い、電子状態と陽電子状態を完全に分離する、2 成分型無限次 Foldy-Wouthuysen (IOFW) 変換法²が提案された[1]。この方法は 1 電子系において 4 成分 Dirac 法とエネルギー的に等価であり、同時に、Dirac 法よりも低コストな計算が実現できる可能性を持つ。

これまで我々はこの IOFW 法を多電子系へと拡張するために、様々な 2 電子相対論補正項を用いたエネルギー計算を行い、超重原子までの適用可能性を検証してきた[2]。本研究では IOFW 法によって分子物性を計算するために必要なエネルギー微分法の開発について報告する。特に、原子核座標微分によって得られる Force や平衡分子構造について数値計算を実施した。

[理論] IOFW 法のハミルトニアンは多元連立方程式 (R-演算子方程式と呼ばれる) を解くことによって与えられる。従って、エネルギーを変数 a で解析的に微分するためには、次に示す微分形の R-演算子方程式を解く必要がある。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial a} = & (\mathbf{E}_p - \mathbf{E}_{p'})^{-1} \left[-\frac{\partial \mathbf{E}_p}{\partial a} \mathbf{Y} - \mathbf{Y} \frac{\partial \mathbf{E}_{p'}}{\partial a} \right. \\ & + c^{-3} \frac{\partial}{\partial a} (\mathbf{p} \mathbf{K} \mathbf{b} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{V} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{K} - \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{X} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{K} \mathbf{b}) \\ & + c^{-2} \frac{\partial}{\partial a} (\mathbf{p}^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{X} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K}) \mathbf{Y} + c^{-2} \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{X} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial a} \\ & \left. - c^{-2} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial a} \mathbf{K} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{V} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{K} - c^{-2} \mathbf{Y} \frac{\partial}{\partial a} (\mathbf{K} (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{Q}^\dagger) \mathbf{V} (\mathbf{Q} \mathbf{T}) \mathbf{K}) + \dots \right] \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、 $\partial \mathbf{Y} / \partial a$ が未知量であり、 c は光速、 \mathbf{E}_p 、 \mathbf{p} 、 \mathbf{K} 、 \mathbf{b} は運動量空間における運動量演算子関数の行列であり、 \mathbf{V} 、 \mathbf{X} はそれぞれ、基底関数空間における核電子間引力積分と 1 電子 Darwin 積分を表す。また、 $\mathbf{Q} \mathbf{T}$ は基底関数空間から運動量空間への変換行列であり、 \mathbf{Y} は IOFW 法を解く際に決まる量である。微分形 R-演算子方程式も多元連立 1 次方程式であり、反復的手法を用いることによって解く。

R-演算子方程式及びその微分形を解くために、次式の Resolution of Identity (RI) を用いている。

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = 1 \quad (2)$$

この関係式は完全基底ならば正しいが、一般の基底関数では近似となる。特に微分演算子が存在しているため、基底関数により敏感になると考えられる。したがって、我々は RI による誤差を少なくするために、RI 部分に primitive 基底関数を用いる処理を行っており、様々な基底関数を用

いた RI の効果についても検証する予定である。

[結果] 2 原子分子の平衡核間距離の計算結果を表 1 に示す。計算方法は Hartree-Fock レベルで行い、RI による誤差の効果を無視するために、基底関数は uncontracted 型の十分大きい基底を用いている。ハミルトニアンとして非相対論(Non-Rel)、1 次の Douglas-Kroll 法(DK1)、spin-free IOFW 法(sfIOFW-a)を用いた。また、比較のため、数値的に求めた sfIOFW 法 (sfIOFW-n)と spin-dependent IOFW (sdIOFW-n)法の結果も掲載した。この結果から、下記の点が確認された。

- (1) Ag を含む化合物では相対論効果を考慮することによって、0.1 程度の結合の収縮があり、相対論効果を無視することができない。
- (2) Au₂ などの含重原子分子については DK1 と sfIOFW-a では約 0.04 と比較的大きな差があり、高次相対論効果も重要となる。特にアクチノイド原子などのさらに重い原子を含む化合物については不可欠になると考えられる。
- (3) sfIOFW-a と sfIOFW-n は最大 0.01 程度の誤差であり、ほぼ同等の結果である。
- (4) sfIOFW-a と sdIOFW-n はほぼ同じ値を与え、少なくとも中程度の原子を含む分子の結合距離についてはスピン 軌道相互作用の寄与は無視できるほど小さいものであると考えられる。

他の含重原子化合物についての構造最適化の結果や RI による基底関数依存性などについては当日発表する予定である。

表 1 : Hartree-Fock レベルの種々の計算方法による 2 原子分子の平衡核間距離()

	Non-Rel	DK1	sfIOFW-a	sfIOFW-n	sdIOFW-n	Exptl.
H ₂	0.734	0.734	0.733	0.733	0.733	
F ₂	1.332	1.332	1.333	1.333	1.332	1.418
Cl ₂	1.992	1.992	1.991	1.991	1.991	1.988
Br ₂	2.275	2.273	2.272	2.272	2.275	2.29
I ₂	2.675	2.668	2.664	2.664	2.678	2.662
AgH	1.779	1.693	1.704	1.702	1.701	1.618
Ag ₂	2.818	2.692	2.706	2.705	2.705	2.531
AuH	-	1.529	1.573	1.572	-	1.524
Au ₂	-	2.553	2.597	-	-	2.472

[参考文献]

- [1] M. Barysz, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696, 2002.
- [2] J. Seino, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 134, 2007.