

## 相対論的 GMC-QDPT の効率的な計算手法の開発と分子系への応用

(九大院理) 戎崎 遼, 渡邊 祥弘, 中野 晴之

【序】

相対論的GMC-QDPT(general multiconfiguration reference quasidegenerate perturbation theory)の新しい効率的な計算手法とその分子系への応用について報告する。

重い原子を含む系を記述するためには、電子相関効果と相対論効果を共に精度よく取り入れることが重要である。我々の研究室ではこれまでに、電子相関理論として一般の多配置関数を参照とする多参照多状態摂動論GMC-QDPTを、相対論的な理論として相対論的フローズンコア近似法、およびその上の配置間相互作用(CI)法を開発してきた。また最近では、これらを結びつけた相対論的多配置摂動論GMC-QDPTを提案している [1]。GMC-QDPTはあらゆる多配置関数および複数状態に対して適用可能な一般性のある多配置摂動論であり、また加えて、高い計算効率性も備えている。しかしながら、相対論的GMC-QDPTでは4成分の参照関数を使用しているため、なお多くの計算時間を要する。本発表では、これまで用いてきたダイアグラムに基づく方法に代えて、参照関数とイオン化配置間の行列要素に基づく新しい計算方法を提案する [2]。

【方法】

第 2 量子化したDirac-Coulombハミルトニアン $H_{DC}$ は、積分の内容を除き非相対論のものと一致する。そのため、相対論的GMC-QDPTの有効ハミルトニアンは非相対論的GMC-QDPTの形式と共通であり、以下ようになる。

$$(H_{\text{eff}})_{\mu\nu} = E_{\mu}^{\text{GCS-CI}} \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{\langle \mu | H_{DC} | I \rangle \langle I | H_{DC} | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_I^0} + (\mu \leftrightarrow \nu)^* \right\} + \dots$$

$\mu$  と  $\nu$  は一般の多配置参照関数であり、一般の配置関数の線形結合によって構成されている。

2 次の有効ハミルトニアンは、core/external を含む励起からなる external 項 (第 1 項) と active-active 励起からなる internal 項 (第 2 項) に分割できる。

$$(H_{\text{eff}}^{(2)})_{\mu\nu} = \sum_{I \in \text{CCAS}} \frac{\langle \mu | H_{DC} | I \rangle \langle I | H_{DC} | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_I^0} + \sum_{I \in \text{CCAS} \wedge I \notin \text{GCS}} \frac{\langle \mu | H_{DC} | I \rangle \langle I | H_{DC} | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_I^0}$$

Internal項は行列演算によって容易に計算が可能であり、主要項はexternal項である。External項は、一般化したシフト演算子 $E_X$  ( $E_{qs\dots u}^{pr\dots t} = a_p^\dagger a_r^\dagger \dots a_t^\dagger a_u \dots a_s a_q$ ) を用いて次のように書くことができる。

$$(H_{\text{external}}^{(2)})_{\mu\nu} = \sum_{XB^M} \frac{\langle \mu | H_{DC} E_X | B^M \rangle \langle B^M | E_X^\dagger H_{DC} | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_{XB^M}^0}$$

$|B^M\rangle$  は  $M$  個の電子から成る (イオン化された) 配置関数である。上式の行列要素の値が 0 でない  $E_X$  と  $|B^M\rangle$  の組み合わせは以下の5つになる。

$$\begin{aligned} \{E^{ef} | B^{N-2}\} & \text{ (i)} & \{E^e | B^{N-1}\}, \{E_i^{ef} | B^{N-1}\} & \text{ (ii)} & \{E_i^e | B^N\}, \{E_{ij}^{ef} | B^N\} & \text{ (iii)} \\ \{E_i | B^{N+1}\}, \{E_{ij}^e | B^{N+1}\} & \text{ (iv)} & \{E_{ij} | B^{N+2}\} & \text{ (v)} \end{aligned}$$

例えば、(i) についての行列要素は以下ようになる。

$$\langle \mu | H_{DC} E^{ef} | B^{N-2} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{pr} \sum_A (pe || rf) C_A^{\mu*} \langle A | E^{pr} | B^{N-2} \rangle$$

ここで  $\langle A | E^{pr} | B^{N-2} \rangle$  は行列式間カップリング係数であり、非常に疎な行列である。上記の行列要素は、二電子積分と展開係数の積の和として高速に計算できる。

【結果と考察】

[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>のd-d励起エネルギー, CH<sub>3</sub>Iの垂直励起エネルギーなどについて計算を行った. 例として, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>のd-d励起エネルギーの結果を示す.

表1は, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>のd-d励起エネルギーの結果である. 基底関数は, PtにDyallのVDZ基底を, Clにcc-PVDZ\_DKを用いた. 参照空間は, 20 電子 26 スピノールを用い, DHF配置, および, 40 個の1 電子励起配置を親配置として構成したMRS空間を用いた(さらに展開係数が|C<sub>l</sub>| > 10<sup>-4</sup>のものを選択している). 各ピークについて, 実験値との誤差が最大でも 0.1eV程度であり, 実験値とよく一致した結果が得られた.

表2は, 従来のダイヤグラムに基づく方法と本方法とのCPU時間の比較である. 1 external 項において 57.1(=18567/325)倍, 2 external 項では 1.1(=3967/3476)倍の高速化が達成され, 全体では 5.9(=22534/3811)倍高速化していることがわかる.

現在はKramersの対称性を適用した計算手法を検討しており, その詳細, および他の計算結果については当日報告する.

表1. [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> のd-d励起エネルギー [eV]							表2. [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> のCPU時間 [sec]			
State	Ref-CI	GMC-QDPT	Ref. weight	TDDFT	Band	Expl.	Diagrammatic scheme		Present scheme	
2A <sub>1g</sub>	1.88	2.03	76.2%	2.30	1	2.06-2.14 (peak value: 2.12)	All internal integral term		All internal integral term	
1A <sub>2g</sub>	1.96	2.13	76.3%	2.34			Internal	10	Internal	10
1E <sub>g</sub>	1.99	2.18	76.4%	2.38			1 external integral terms		1 external integral terms	
1B <sub>2g</sub>	2.08	2.42	76.7%	2.49	2	2.16-2.29 (2.24)	0-body	199	$E_i^e  B^N\rangle$	143
1B <sub>1g</sub>	2.38	2.55	76.2%	2.59	3	2.42-2.60 (2.57)	1-body	2162	$E^e  B^{N-1}\rangle$	58
2E <sub>g</sub>	2.40	2.60	76.4%	2.69			2-body	6241	$E_i^e  B^{N+1}\rangle$	6
3A <sub>1g</sub>	2.92	2.78	75.6%	2.98	4	2.84-3.05 (2.97)	3-body	9955	$E_{ij}^e  B^{N+1}\rangle$	107
3E <sub>g</sub>	2.98	2.92	75.9%	3.03					$E_{ij}  B^{N+1}\rangle$	1
2A <sub>2g</sub>	3.39	3.23	75.7%	3.19	5	3.08-3.33 (3.23)	Sub-total	18567	Sub-total	325
2B <sub>2g</sub>	3.29	3.42	76.1%	3.43	6	3.41-3.91 (3.67)	2 external integral terms		2 external integral terms	
4E <sub>g</sub>	3.74	3.76	75.9%	3.50			0-body	0	$E_{ij}^{ef}  v\rangle$	0
2B <sub>1g</sub>	3.74	3.94	76.4%	3.53			1-body	2128	$E_i^{ef}  B^{N-1}\rangle$	2610
5E <sub>g</sub>	-	-	-	3.53			2-body	1839	$E^{ef}  B^{N-2}\rangle$	866
3B <sub>2g</sub>	-	-	-	3.71	7	4.09- (4.53)	Sub-total	3967	Sub-total	3476
3B <sub>1g</sub>	-	-	-	3.74			Total time	22534	Total time	3811

[1] M. Miyajima, Y. Watanabe, and H. Nakano, J. Chem. Phys. **124**, 044101 (2006).

[2] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, and H. Nakano, Chem. Phys. Lett. **442**, 164-169 (2007)