

開殻系における電子伝播関数法のスピン適合

(金沢大院自然) ○齋藤雅明, 井田朋智

[序] 電子伝播関数 (EP) 法とは, 一電子 Green 関数を用いて, Hartree-Fock 波動関数により表現される基底状態からの一電子イオン化過程を記述する手段であり, 言わばこれは, 電子相関および軌道緩和を取り込んだ Koopmans の定理の拡張である. この方法では, Green 関数の特異点として電子相関及び軌道緩和を取り込んだイオン化ポテンシャル (IPs) が, 直接に決定され, また留数として対応する Dyson 軌道が得られる. 同じく IPs を直接に決定可能な方法として, EOM-IP-CC や Fock-space(FS)-CC 等があるものの, これらは結合クラスター (CC) 計算で得られるクラスター振幅を必要とする為に N^6 あるいは N^7 のスケーリングファクターを持つ. これに対して 伝播関数法のコストは MP2 と同じく高々 N^5 オーダーである故, 大規模系に対しても現実的に適用可能であり, 事実, 多くの報告が成されている^{1,2}. また EP 法の中で, 特に精確に一電子イオン化過程を記述出来るものとして OVGf, P3, NR2, ADC(3) 等が挙げられるが, これらの間で本質的に異なっているのは, 自己エネルギー部分に含めるダイアグラムの次数のみであって, Dyson 方程式を展開する配置空間³における定式化は全て, 同様なものである.

従来の EP 法の定式化では, スピン軌道を指標とする配置空間で Dyson 方程式を展開する事により, 実際に数値計算が行える自己エネルギーの表式を得る. ただ, これでは系の持つスピン対称性を露に考慮していない為に, 高スピン配置の基底状態からの一電子イオン化を正しく記述出来ず, そのため先に述べた CC を基礎とする方法に対する優位性を生かしきれないと考えられる. そこで, 配置空間の基底を, 第二量子化された S_z 及び S^2 演算子の固有状態に取り, 電子 Hamiltonian としてスピン適合な Unitary Group Approach(UGA)-Hamiltonian を用いて, 系のスピン対称性に依存せず, 一電子イオン化過程を記述可能な EP 法の定式化を行い, 計算コードを作成した. 更に, この展開の妥当性及びその利点について検証する為に, 幾つかのラジカル種の IPs を計算し, 既存の方法による値との比較を行った.

[理論と計算] スピン適合な Green 関数 \mathbf{G}^σ は, 次の Dyson 方程式に従う:

$$\mathbf{G}^\sigma(E)^{-1} = \mathbf{G}^{\sigma}_{UHF}(E)^{-1} - \Sigma^\sigma(E), \quad \sigma \in \{\alpha, \beta\}$$

ここで, $\mathbf{G}^{\sigma}_{UHF}$ は複素 E-平面において正準 UHF 軌道エネルギーの位置に極を持つ参照配置の Green 関数であり, Koopmans の定理と等価である. 右辺第二項, Σ^σ はスピン適合な自己エネルギーを表し, S^2 を対角化する際に副空間が 3 つに分裂する事に対応して, 以下の様に 3 つの部分より成る:

$$\Sigma^\sigma \rightarrow \Sigma^{\sigma,D} + \Sigma^{\sigma,D'} + \Sigma^{\sigma,Q}$$

初めの二つの項は配置空間の2重項部分よりの寄与を、最後の項は4重項部分よりの寄与をそれぞれ表す。数値計算を行う際には、スピン汚染を除く為に $\Sigma^{\sigma,Q}$ を除いた表式を用いる。自己エネルギー部分を構成する Hamiltonian の行列要素を、揺動の次数に従って評価すると、Koopmans の描像に対する最低次の補正は2次から表れる。スピン適合な2次の自己エネルギーの要素は露に、

$$\Sigma^{(UGA-EP2)}(E)_{ij} = \sum_{\gamma=1}^2 \left[\sum_{n \geq m, a} \frac{(i|\hat{H}\hat{D}^{\gamma}a^{\dagger}mn)_{(1)}(j|\hat{H}\hat{D}^{\gamma}a^{\dagger}mn)_{(1)}^T}{(\hat{D}^{\gamma}a^{\dagger}mn|(E\hat{1}-\hat{H})\hat{D}^{\gamma}a^{\dagger}mn)_{(0)}} + \sum_{d \geq c, p} \frac{(i|\hat{H}\hat{D}^{\gamma}p^{\dagger}cd)_{(1)}(j|\hat{H}\hat{D}^{\gamma}p^{\dagger}cd)_{(1)}^T}{(\hat{D}^{\gamma}p^{\dagger}cd|(E\hat{1}-\hat{H})\hat{D}^{\gamma}p^{\dagger}cd)_{(0)}} \right]$$

と与えられる。ここで a, c, d は空孔状態を、 m, n, p は粒子状態をそれぞれ表す。より高次の展開として2次の自己エネルギーに、3次の項を一つ加えた方法 ($\Sigma(2+)$)、及び再規格化により、一連の対角的な摂動項を無限次まで繰り込んだ方法 (DR2) の定式化を行った。計算は、種々の EP 法を PSI3 パッケージに実装し、正準 UHF 軌道を読み込んで行った。

Table1 Observed and calculated IPs(eV) for $O_2(^3\Sigma_g^-)$ with DZP basis.

Methods	$^2\Pi_g$	$^4\Pi_u$	$^4\Sigma_g^-$	$^4\Sigma_u^-$
Koopmans theorem	15.14	15.60	19.08	27.04
<i>conventional</i> -EP2	11.06	16.12	17.02	23.09
2ph-TDA	12.26	16.10	17.69	24.51
FS-CCSD, <i>UHF-reference</i> ⁴	11.76	16.40	17.75	24.15
FS-CCSD, <i>ROHF-reference</i> ⁴	11.76	16.41	17.76	24.21
UGA-EP2	11.55	16.98	17.94	23.61
$\Sigma(2+)$	12.40	17.22	18.26	24.33
DR2	12.44	17.49	18.55	24.71
Experimental ⁴	12.35	16.85	18.33	24.66

[結果] 一つの例として、スピン適合な自己エネルギーを用いて計算した O_2 の IPs と、従来の配置空間の定式化で得られる値、及び FS-CC による値との比較を Table1 に挙げる。従来の EP 法では終状態 $^4\Pi_u$ 及び $^4\Sigma_g^-$ へのイオン化を再現出来ていないのに対して、UGA を基礎とする方法は全ての状態に対して実測と良く符合する。スピン適合な自己エネルギーより得られる IPs の値は FS-CC と比べても遜色が無い事が判る。この傾向は、より大きな基底関数を用いても言える事である。

今回導出されたスピン適合な EP 法は、系のスピン対称性に依存せずに、一電子イオン化過程を精度良く記述可能なものである。当日は、更に幾つかの計算例を挙げてこの事を検証し、報告する。

[参考文献]

- ¹ O.Dolgounitcheva, V.G.Zakrewski, J.V.Ortiz, *J.Phys.Chem*, **109**, 11596(2005)
- ² V.G.Zakrewski, O.Dolgonuitcheva, J.V.Ortiz, *J.Chem.Phys*, **129**, 104306(2008)
- ³ J.Linderberg, N.Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry 2nd Edition", Wiley & Sons Inc., 2004.
- ⁴ J.V.Ortiz, *Chem.Phys.Lett.*, **199**, 530(1992)