

## 露わに相関した三次の摂動エネルギーに関する理論的研究

(神戸大院・システム情報) 大西裕也、天能精一郎

## A Theoretical Study of Explicitly Correlated Third-order Perturbation Energy

(Kobe University, Graduate School of System Informatics)

Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

**【緒言】** 通常の一電子基底に加えて電子間距離を露わに含んだ二電子基底を用いる露わに相関した摂動論や結合クラスター法は、一電子基底のみを用いた場合とほぼ同等の計算スケールで基底関数極限へ極めて早く収束するため、高精度電子状態計算法として広く用いられ始めている。特に、電子間カスプ条件に従って予め決められたジェミナル振幅を用いる SP Ansatz [1]は、ユニタリー不変性を満たし数値的に安定であるばかりでなく、反復計算による係数の最適化を必要とせず計算コストの面でも有用な理論であり、現在の露わに相関した電子状態理論は殆ど全て SP Ansatz を用いている。しかしながら、現行の SP Ansatz には高次の効果を取り込む余地が残されており、その効果が十分に検討されているとは言いがたい。本研究では、より高次のジェミナル振幅を新たに定義し、その数値的な検証を行った。

**【理論】** 露わに相関した電子状態理論では、 $n$  次の wave operator  $\hat{\Omega}^{(n)}$  を次のように二種類の励起演算子を用いて表現すると便利である。

$$|\Psi^{(n)}\rangle = \hat{\Omega}^{(n)} |\Phi_{\text{HF}}\rangle = \exp(\hat{T}^{(n)} + \hat{R}^{(n)}) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (1)$$

ここで、 $\hat{T}^{(n)}$  は結合クラスター法における通常の励起演算子に相当し、反復計算によって振幅の値を決定する。 $\hat{R}^{(n)}$  はジェミナルの励起に相当し、SP Ansatz では分子軌道が与えられれば振幅は予め決められた値となるため、反復計算による最適化は必要でない。言い換えれば、最適化を一次で打ち切ったもの ( $\hat{R}^{(n)} \equiv \hat{R}^{(1)}$ ) とみなすことができる。現在の SP Ansatz では一次のジェミナル振幅のみを用いるのが普通である。一方で、linked diagram theorem に従えば、

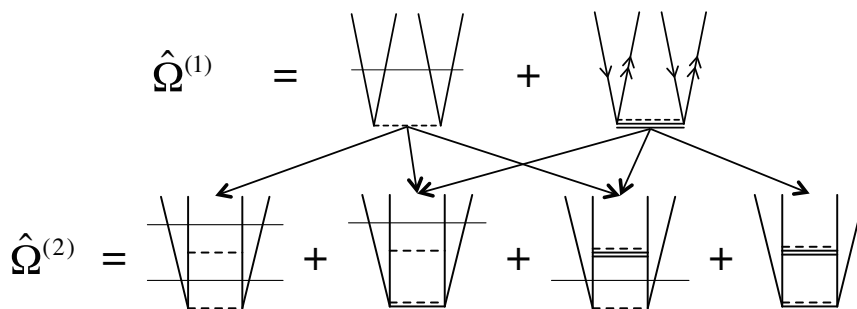


図1. ダイアグラムによる一次と二次の wave operator の表現。水平線のうち一重破線は二電子積分、三重線（二重線と破線）がジェミナル振幅、一重実線が分母に相当する。

図 1 のダイアグラムで示されているようにジェミナル振幅として二次以上のものを定義することが可能である[2]。

二次の摂動エネルギーは一次の波動関数のみで表現できるため、従来の SP Ansatz で曖昧さなく求めることができるが、三次の摂動エネルギーは、一次の波動関数のみを用いる表現と、二次とゼロ次の二種類の波動関数を用いる表現が可能であり、その際に用いる wave operator が異なるため両者で異なった値となる。三次の摂動エネルギーのうち最も基底関数に対する収束性が遅い成分への補正をダイアグラムで表現したものが図 2 である。Correction A には二次の wave operator の寄与が含まれているが、correction B は一次のみから成っている。

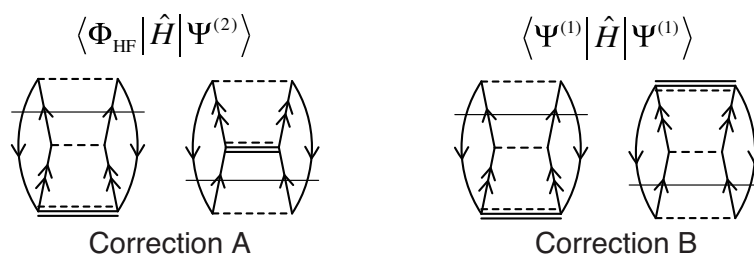


図 2. 三次の摂動エネルギーに対する補正

**【結果】** 上記の二種類の補正をネオン原子の三次の摂動エネルギーのうち、最も基底関数に対する収束性が遅い成分に適用したものが図 3 に示されているものである。補正を加えない場合には、aug-cc-pVTZ で 75 %程度の相関エネルギーしか求めることができないが、補正を加えた場合には、Correction A と B でそれぞれ 92 %と 90 %の相関エネルギーを求めることができることが見てとれる。また、二次の wave operator を含む correction A のほうが若干ではあるが良好な結果を与えていることもわかる。この結果から、現行の露わに相関した電子状態理論では取り込めていない高次のジェミナル振幅を考慮することによって、より良好な結果を与える理論を構築することができることが示唆される。

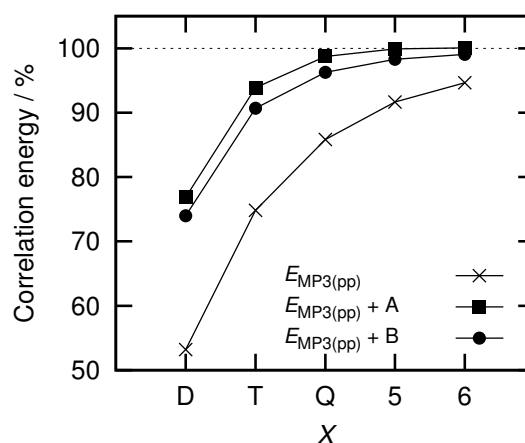


図 3. ネオン原子の三次の摂動エネルギーのうち最も基底関数に対する収束性が遅い成分と補正 A, B を加えたもの

当日は、理論の詳細や三次の摂動エネルギーの他の成分に対する補正などの説明を行う予定である。

#### 【文献】

[1] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121**, 117 (2004).

[2] S. Ten-no, Theor. Chem. Acc. **131**, 1070 (2012)