

## 1E06

### 4成分相対論的 MP2-F12 法の He 様原子と AuH 系への適用

(神戸大学院システム情報) 山木大輔・天能精一郎

Application of the four component relativistic MP2-F12 method to He-like atoms and AuH

(Kobe Univ.) Daisuke Yamaki, Seiichiro Ten-no

【序】 相関エネルギーの精度は、一般的に基底関数の最大角運動量のマイナス 3 乗に比例し収束が遅い。F12 理論は、その収束性を高める手法であり、高精度なエネルギーを得るために必要不可欠な手法である。一方で、相対論的な取り扱いも、重元素を含む系への応用の必要性から、一層、重要性を増している。F12 理論の相対論的への拡張は、重元素における高精度計算実現のための重要なハードルの一つといえる。

本発表では、最近開発された 4 成分相対論的 MP2-F12 理論[1]を概説し、Ne<sup>8+</sup>~Rn<sup>8+</sup>等の He 様原子、AuH 分子への適用例を示す。相関エネルギーや結合長・振動周波数等の基底関数依存性を、通常の相対論的 MP2 法などと比較することにより、理論の妥当性・有効性を示す。

【理論】 4 成分 F12 理論でも非相対論同様に、対関数  $u_{ij}$  を、通常非占有スピノル (軌道) に依存する項  $v_{ij}$  と、相関因子を含む項  $w_{ij}$  の 2 項であらわす。ただし、4 成分相対論のための MP2-F12 理論では、大成分(L)や小成分(S)に関するカスプ条件を考慮する必要がある。その上、負エネルギースピノルが存在するために、正エネルギー状態に対する強い直交化プロジェクター  $\hat{Q}_{12}^{(++)}$  も非相対論とは異なった形式のものとなる。対関数の項  $w_{ij}$  に関して、no-pair ハミルトニアンに対する一次摂動式の Lévy-Leblend 型展開に基づき、以下の 4 成分 F12 Ansatz が得られる[1]。

$$w_{ij} = Q_{12}^{(++)} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \end{pmatrix} \hat{\mathcal{R}}_{12} \{ij\}^{\text{LL}}$$

ここで、縦ベクトルの要素は対関数の LL,LS,SL,SS 成分を、それぞれ表す。また、 $\hat{\mathcal{R}}_{12}$  は論理推進演算子[2]

$$\hat{\mathcal{R}}_{12} = f_{12} \left( \frac{3}{8} + \frac{1}{8} \hat{p}_{12} \right)$$

であり、 $f_{12}$  は Slater 型相関因子である。この論理推進演算子により、一重項・三重項の混合した成分に対しても非相対論極限で正しいカスプ条件を課す。

プロジェクター  $\hat{Q}_{12}^{(++)}$  は、電子  $n$  に関する、厳密な正エネルギー解の空間へのプロジェクター  $\hat{\Lambda}_n^{(+)}$ 、占有スピノルの張る空間へのプロジェクター  $\hat{O}_1^{(+)}$  を用いて、次の形式で表される：

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{\Lambda}_1^{(+)} - \hat{O}_1^{(+)}) (\hat{\Lambda}_2^{(+)} - \hat{O}_2^{(+)})$$

しかし、 $\hat{\Lambda}_n^{(+)}$ の基底関数展開は未知のため、本研究では、実用上有用な Ansatz 2 $\alpha$ と 2 $\beta$ の2種のプロジェクター[1]を用いた。

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{1}_1^L - \hat{O}_1^{(+)}) (\hat{1}_2^L - \hat{O}_2^{(+)}) \quad (\text{Ansatz } 2\alpha)$$

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{1}_1^L - \hat{P}_1^L + \hat{V}_1^{(+)}) (\hat{1}_2^L - \hat{P}_2^L + \hat{V}_2^{(+)}) \quad (\text{Ansatz } 2\beta)$$

ここで、 $\hat{1}_n^L$ 、 $\hat{P}_n^L$ 、 $\hat{V}_n^{(+)}$ は、それぞれ、電子  $n$ の大成分に対する恒等演算子、大成分基底関数の張る空間へのプロジェクター、計算で得られた非占有スピノルへのプロジェクターである。

Ansatz 2 $\alpha$ では、 $\hat{\Lambda}_n^{(+)} \approx \hat{1}_n^L$ と近似するが、基底関数極限において $\hat{Q}_{12}^{(++)} \neq \hat{V}_1^{(+)}\hat{V}_2^{(+)}$ となり、正しい漸近的振る舞いを与えない。一方、Ansatz 2 $\beta$ は、与えられた基底関数で得られる正エネルギー解  $V_n^{(+)} + O_n^{(+)}$ を利用した補正 ( $\Lambda_n^{(+)} \approx 1_n^L - P_n^L + V_n^{(+)} + O_n^{(+)}$ )を用いているため、完全基底関数極限における振る舞い $\hat{Q}_{12}^{(++)} \rightarrow \hat{V}_1^{(+)}\hat{V}_2^{(+)}$ も正しく、精度の高い近似である。

【結果】紙面の都合上、一部の結果をしめす。

《He 様原子(Rn<sup>84+</sup>)》図1に2電子系である Rn<sup>84+</sup>の MP2 相関エネルギーの最大角運動量  $l_{\max}$  (基底関数) に対する依存性を示す。まず、Rel MP2-F12/A\*の Ansatz 2 $\alpha$ の結果 (●実線)は、通常(conventional)の Rel MP2 (■実線)と比べて大きく外れた値となっている。この Rn<sup>84+</sup>のような極端な系においては Ansatz 2 $\alpha$ は良い近似ではないことを示している。一方、Ansatz 2 $\beta$  (◆実線)は最大角運動量が大きくなると、通常 Rel MP2 と、ほぼ同一の値に収束しており、Ansatz 2 $\beta$ のプロジェクターの妥当性を示している。さらに基底関数に対する収束性に関しても、 $l_{\max}=1$ の時点で  $l_{\max}=5$ の98.6%の値を与えており、非常に速い収束を示している。

《AuH 系》図2に AuH 分子系の Rel MP2 相関エネルギーの基底関数依存性を示す。基底関数には、Dyall らによる VXZ(X=D,T,Q)を uncontract したものをを用い、相関電子として f 軌道より高い準位の 18

電子を扱った。通常の Rel MP2 (■)では T-Q の差が 52mE<sub>h</sub>の差があるのに対し、Rel MP2-F12/A\*の Ansatz 2 $\beta$  (◆)の T-Q の差は 5 mE<sub>h</sub>程度である。また、Rn<sup>84+</sup>で異常に負方向にシフトした結果を与えた Ansatz 2 $\alpha$  (●)も 2 $\beta$ に比べて 1 mE<sub>h</sub>低い程度であり、価電子を扱う場合は Ansatz 2 $\alpha$ でも実用上問題ないことを示唆している。詳細、及び、他の計算結果は当日発表する。

[1] S. Ten-no, D. Yamaki to appear.

[2] S. Ten-no, J. Chem. Phys., 121 117-129 (2004)

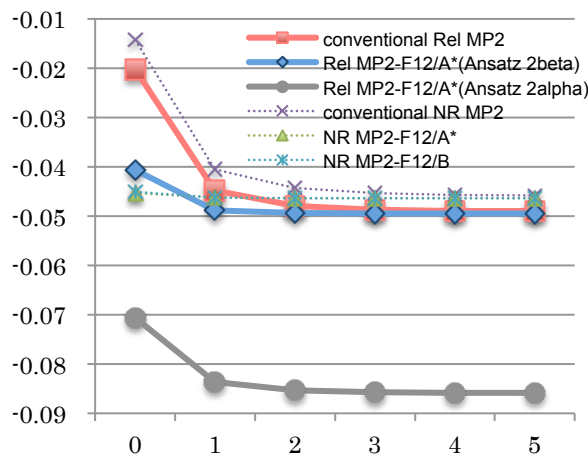


図1 Rn<sup>84+</sup>の MP2 相関エネルギー-基底関数 ( $l_{\max}$ ) 依存性

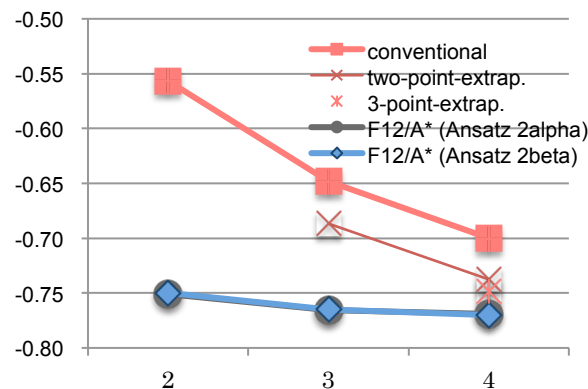


図2 AuH の Rel MP2 相関エネルギーの基底関数依存性