

1E08

スピン-軌道相互作用を考慮した相対論的量子モンテカルロ法の開発

(理研・AICS) 中塚 温、中嶋 隆人

Relativistic QMC approach with spin-orbit interaction

(RIKEN AICS) Yutaka Nakatsuka, Takahito Nakajima

【序】

スピン-軌道相互作用は、重元素を含む系や開殻系のエネルギー・物性に顕著な影響を与える相対論効果の一つである。これまでに我々は Zeroth-order regular approximation (ZORA) Hamiltonian に基づき、scalar 相対論効果を取り扱える量子モンテカルロ (QMC) 法を開発してきた。本発表では、スピン-軌道相互作用を取り扱えるように ZORA-QMC 法を拡張した。

【理論・計算手法】

1 電子に対する ZORA Hamiltonian は、以下のような二成分 Hamiltonian として定義される。

$$h^{\text{ZORA}} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} Q c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V = \mathbf{p} Q \mathbf{p} + V + ic^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \{\mathbf{p} Q \times \mathbf{p}\} = h_{\text{sf}}^{\text{ZORA}} + h_{\text{so}}^{\text{ZORA}} \quad (1)$$

ここで V は外部ポテンシャル、 $Q = (2c^2 - V)^{-1}$ で、 $h_{\text{sf}}^{\text{ZORA}} = c^2 \mathbf{p} (2c^2 - V)^{-1} \mathbf{p} + V$ はスピン依存のない scalar 相対論項、 $h_{\text{so}}^{\text{ZORA}} = ic^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \{\mathbf{p} Q \times \mathbf{p}\}$ がスピン-軌道相互作用項である。全電子の Hamiltonian は、2 電子 Coulomb 項と 2 電子スピン-軌道相互作用項を加えることで以下のように定義する。今回のデータでは 2 電子スピン-軌道相互作用項は取り入れていないが、2 電子項の取り扱いにはいくつかの方法が考えられる。

$$H^{\text{ZORA}} = \sum_i h_i^{\text{ZORA}} + \sum_{i < j} g_{ij} \quad (2)$$

スピン-軌道相互作用を考慮しない場合は、実数波動関数を用いて一成分 Hamiltonian として取り扱えるが、スピン-軌道相互作用を考慮した場合には、複素波動関数となり、電子のスピンと空間座標で張られる空間をサンプリングする必要がある。これまでに提案された SO-QMC 法での電子スピンの取り扱いには、Flad らによる 2^N 個 (N は電子数) の行列式を用いた波動関数を用いる手法と、Ambrosetti らによる連続変数を用いて α, β 成分を表す手法がある。スピン-軌道相互作用の強い系では、全軌道角運動量 \hat{L} 及び全スピン角運動量 \hat{S}

の固有関数を用いる手法は不適であり、特にスピン-軌道相互作用を考慮して得られた参照関数を用いる場合、2成分 spinor をそのまま用いることが可能な点で有利な Ambrosetti らの手法が優れており、本研究ではこの手法を ZORA Hamiltonian に拡張した。

スピン変数を含む電子座標に対し連続変数 θ を用いて以下のように表す。

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma) (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow) \Rightarrow \mathbf{x} = \sin(\theta)(\mathbf{r}, \uparrow) + \cos(\theta)(\mathbf{r}, \downarrow) = \begin{pmatrix} \sin(\theta)\mathbf{r} \\ \cos(\theta)\mathbf{r} \end{pmatrix} \quad (3)$$

各電子に対する変数 θ を独立に動かすことで、スピン-軌道相互作用項に対する局所表式は以下のように書ける。

$$\left(h_{i,\text{SO}}^{\text{ZORA}} \right)_L (\mathbf{X}) = -ic^2 \Psi^{-1}(\mathbf{X}) \langle \mathbf{r}_i, \theta_i | \boldsymbol{\sigma}_i \cdot (\vec{\nabla}_i Q_i \times \vec{\nabla}_i) | \Psi_{N-i}(\mathbf{X}_{N-i}) \rangle \quad (4)$$

ここで $|\Psi_{N-i}(\mathbf{X}_{N-i})\rangle = \int d\mathbf{x}'_1 \cdots d\mathbf{x}'_{i-1} d\mathbf{x}'_{i+1} \cdots d\mathbf{x}'_N \prod_{j \neq i} \delta(\mathbf{x}'_j - \mathbf{x}_j) |\Psi(\mathbf{X}'_1)\rangle$ は、全電子波動関数の

電子 i 以外の座標を固定して得られる二成分の一粒子関数である。式(4)の項を含む局所エネルギーを用いて、スピン-軌道相互作用まで考慮した ZORA-VMC 計算及び波動関数の変分最適化が行える。

【結果】

スピン-軌道相互作用を考慮した SO-ZORA Hartree-Fock (HF) 計算で得られた複素波動関数を参照関数とした SO-ZORA-VMC 法のテスト計算結果を示す。Jastrow 項を用いない非相関波動関数を用いているため、HF 解との比較である。

SO-HF 計算で得られた spinor を用いた H₂S 分子の全エネルギー

	SO-HF	SO-VMC
E (a.u.)	-400.273601	-400.23(5)

カスプ補正、Jastrow 項を加えた結果は当日発表する予定である。

[参考文献]

- [1] H.-J. Flad *et. al*, Phys. Rev. A **55**, 4183 (1997).
- [2] A. Ambrosetti, *et. al*, Phys. Rev. B **85**, 045115 (2012).