

(九大院理) 鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之

Multireference Perturbation Theory with Four-Component ORMAS-CI/MCSCF Reference Function

(Kyushu univ.) Satoshi Suzuki, Yoshihiro Watanabe, Haruyuki Nakano

【序】重原子を含む分子を記述するのに適した方法として、Dirac-Fock-Roothaan 方程式を出発とした多状態の多参照摂動法である相対論的 GMCQDPT[1-3]がある。これまでの研究ではいくつかの原子の励起スペクトルの計算を行い、全角運動量子数の違いによる副準位のエネルギー差までよい精度で計算できることを確かめてきた。スピン多重度による制限がかかる非相対論の場合と異なり、相対論的な MCSCF ではすべての Slater Determinant を用いるため計算負荷は大きくなりがちである。また、励起状態を扱うために多くの状態を同時に扱えばその分計算負荷は増える。そのため、大きな分子はもちろん原子の場合ですら、計算負荷が大きすぎ計算が実行できない場合があった。例えば、Gd 原子の基底状態(9D_2)を $4f,5d,6s$ からなる 26spinor を活性空間に用いた CASSCF ではその次元は 500 万を超える。また、遷移金属の場合には $(n+1)d$ 軌道まで活性空間に入れなければならない場合があり、この場合も CASSCF では取り扱えない。そこで、コンパクトでありながら重要度の高い Determinant をとりこぼしのないように含まれる CI/MCSCF 波動関数を参照波動関数とすることで計算負荷を低減し、より大規模な系に対しても相対論的 GMCQDPT が適用できるようにすることを考える。

本研究では、Occupation restricted multiple active space (ORMAS) CI/MCSCF 波動関数[4]を相対論的波動関数に拡張し、参照波動関数に採用する。ORMAS-CI/MCSCF は活性空間を部分空間に分割し、各部分空間の占有電子数を指定することで重要な電子配置を効率よく生成することができる方法である。相対論的 GMCQDPT のプログラムに ORMAS-CI/MCSCF を実装し、ランタニド原子や遷移金属原子の励起状態を計算した。この予稿では Gd と Cu の例を示す。

【理論】GMCQDPT では、以下であらわされる有効ハミルトニアンを対角化することでエネルギーを得る。

$$\left(H_{eff}^{(0-2)}\right)_{\mu\nu} = E_{\mu}^{MCSCF} \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \notin GCS} \frac{\langle \mu | H | I \rangle \langle I | H | \nu \rangle}{E_{\nu}^{(0)} - E_I^{(0)}} + \sum_{I \in GCS} \frac{\langle \mu | H | I \rangle \langle I | H | \nu \rangle}{E_{\mu}^{(0)} - E_I^{(0)}} \right\}$$

ここで、相対論的ハミルトニアンの場合には、運動エネルギーが正の解のみを電子相関の計算に使用する、no-virtual-pair 近似を用いる。参照波動関数は任意の MCSCF あるいは CI 波動関数を用いることができる。

非相対論的な ORMAS では活性空間を任意の数の部分空間に分割し、それぞれの部分空間の占有電子数の最小値、最大値を指定する。この占有電子数に関する条件と、スピン多重度由来する α, β それぞれの電子数の条件を満たす Slater Determinant を CI/MCSCF の基底に用いる。これをスピンに関する制限を外すことで相対論的な波動関数に拡張する。スピノルで構成される活性空間を部分空間に分割し、それぞれの占有電子数を指定する。そして、この条件を満たす Slater Determinant 全てを CI/MCSCF の基底に用いる。

【計算方法】相対論的ハミルトニアンとして Dirac-Coulomb ハミルトニアンを用い、Dirac-Fock-Roothaan SCF は DIRAC11[5] により行った。

Gd 原子の基底状態 9D_2 である。 ${}^9D_0(j=3,4,5,6)$ への励起エネルギーを状態平均 MCSCF および

GMCQDPTにより求める。これらの電子状態は $(4f)^7(5d)^1(6s)^2$ に対応する。そこで、Active Space を f 軌道、 d 軌道、 s 軌道からなる三つの subspace に分割し、それぞれに丁度 7,5,2 個ずつ電子が入るような全ての Determinant を用いて計算を行うことにする。このようにすると、MCSCF の次元は CASSCF を用いた場合の 1/100 未満の 34320 次元になり、容易に計算可能になる。基底関数は Dyal の基底を $(8s7p5d4f)$ に短縮して用いた。内殻の 36 電子は電子相関の計算には用いず、5s 軌道以降を相関させた。

Cu の基底状態は $(3d)^{10}(4s)^1$ に対応する $^2S_{1/2}$ と、 $(3d)^9(4s)^2$ に対応する $^2D_{j=5/2,3/2}$ を状態平均 MCSCF および GMCQDPT により求めた。3d,4s,4p,4d からなる 28spinor を活性空間とし、3d 軌道に 7~9 電子、4s 軌道に 0~2 電子、4p,4d からなる subspace に 0~2 電子が入るような全ての Determinant を用いた。これは 3d,4s からなる 12spinor を活性空間に用いた CASSCF からの 2 電子励起を含む、MRCISD のような波動関数である。比較のために 12spinor を活性空間に用いた CASSCF による計算も行った。基底関数は古賀らの基底関数[6]を短縮し、分極関数として f 関数を追加し、 $(6s5p3d2f)$ とした。この計算ではすべての電子を相関させた。

【計算結果】Gd の計算結果を表 1 に示す。CASSCF に較べてずっとコンパクトであるにも関わらず、 9D_j 状態の記述に必要な最低限の Determinant は適切に含まれているため、実験値とよく一致している。より高い励起状態は $^{11}F_j$ は $6s \rightarrow 5d$ 励起を含んでいるので、対応する Determinant を含めることで取り扱える。一方、表 2 に示したように Cu については 12spinor を活性空間とした CASSCF では $^2D_{5/2}$ が最低エネルギーとなり定性的に間違った結果を与える。摂動により振る舞いは改善するが実験値を再現しない。一方、ORMAS を用いて MRCISD 様の参照波動関数を用いた場合、MCSCF の段階で $^2S_{1/2}$ が正しく基底状態となっている。また摂動により実験値を再現する。このように、重要な電子配置を的確に選択することによって、コンパクトな波動関数でも精度よく電子状態を記述できる。

	MCSCF	GMCQDPT	Expl.
$^9D_2^o$	0.0000	0.0000	0.0000
$^9D_3^o$	0.0237	0.0301	0.0267
$^9D_4^o$	0.0609	0.0649	0.0661
$^9D_5^o$	0.1194	0.1547	0.1239
$^9D_6^o$	0.2140	0.2987	0.2131

表 1. Gd の 9D_j 状態

Term	CAS(11e.,12s.)		ORMAS3(11e.,28s.)		Expl.
	CASSCF	MCQDPT	MCSCF	GMCQDPT	
$^2S_{1/2}$	2.8743	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$^2D_{5/2}$	0.0000	1.9122	0.2255	1.3294	1.3889
$^2D_{3/2}$	0.2785	2.1752	0.5037	1.6148	1.6422

表 2. Cu の $d \rightarrow s$ 励起

【参考文献】

- [1]Miyajima, M.; Watanabe, Y.; Nakano, H.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044101.
- [2]Ebisuzaki,R.; Watanabe,Y.; Nakano,H.; *Chem. Phys. Lett.***2007**,*442*, 164.
- [3] Ebisuzaki,R.; Watanabe,Y.; Kawashima,Y.; Nakano, H.; *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 998.
- [4]Ivanic,J; *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9364.
- [5]DIRAC, Release DIRAC11 (2011) Bast R., Jensen H.J. Aa., Saue T., Visscher L.
- [6] Koga, T; Tatewaki, H; Matsuoka, O;. *J.Chem.Phys.* **2001**, *115*, 3561/