

# 4E04

## 相対論的分子軌道法における種々の2成分法の近似精度について

(九大院理) ○井上 頌基, 鈴木 聡, 渡邊 祥弘, 中野 晴之

### Accuracy of the two-component methods in the relativistic molecular orbital theory

(Kyushu Univ.) ○Nobuki Inoue, Satoshi Suzuki, Yoshihiro Watanabe, and Haruyuki Nakano

ion@ccl.scc.kyushu-u.ac.jp

**【序】** 原子分子における相対論効果を4成分法に比べて低コストに取り扱える2成分法は、近年までに数多くの方法が提案されている。これらの2成分法がそれぞれの程度の精度を有するか検討することは計算方法の選択のために有意義であると考えられる。そこで本研究では代表的な2成分法 (Breit-Pauli 近似; BPA [1], ZORA[2], IORA[3], RESC[4], DK[5], IOTC[6]) のふるまいと近似精度を1電子演算子と2電子演算子に分けて議論する。

**【方法】** 1電子系および2電子系に対し、BPA,ZORA,IOIRA,RESC,DK,IOTC および非相対論 (NR), 4成分法 (4-comp.) それぞれに関して、プログラムの実装を行い、算出した物理量を比較した。ここで、2電子反発エネルギーはクーロン反発項 ( $g^C(i,j) = r_{ij}^{-1}$ ) として計算したが、特に精度の高いDKとIOTCについては、それぞれDK変換、IOTC変換を施した2電子反発演算子 ( $g^{DK^n}(i,j), g^{IOTC}(i,j)$ ) も実装し、計算を行った。 $g^{IOTC}(i,j)$ は[7]の論文において、既に導出がなされている。しかし、 $g^{DK^n}(i,j)$ については $g^{DK^1}(i,j)$ 以外の高次の場合において、平均場ではなく演算子としての具体的な表式は知られていない。そこで、 $g^{DK^2}(i,j), g^{DK^3}(i,j)$  に関して、その具体的な表式を新たに導出した。

**【結果】** ①1電子系 核電荷  $Z=96$  のクーロン場に対し、単一の  $s$  型ガウス型波動関数をもつ1電子のエネルギー  $E$  を計算した。 $E$  とガウス関数の指数  $\alpha$  との関係を図.1 に示す。縦軸は  $E$  を、負の値でも扱えるようにした対数であり、横軸は指数  $\alpha$  の対数である。このグラフから、2成分法によって見積もられるエネルギーについて以下の知見が得られる。

(i) 第一は、 $\alpha$  が大きいときの漸近的な挙動である。 $\alpha$  は運動量の大きさの2乗 ( $p^2$ ) に比例するため、 $\alpha$  と  $E$  の絶対値が十分に大きな領域では、グラフの傾きから  $p^2$  に対し (運動) エネルギーがおおよそ何次に比例するかを読み取れる。

(ii) 第二は、BPA 以外はすべて  $\alpha = 10000$  付近に最小値をもつことから、変分的に軌道を決定するための必要条件は満たしていることである。

(iii) 第三は、近似精度である。プロットした  $\alpha$  の全区間において DK は非常に精度良く4成分法を近似しており、また、IOTC は完全に4成分法のエネルギーを再現しているため、グラフ上ではこれらは4成分法の線と重なっている。

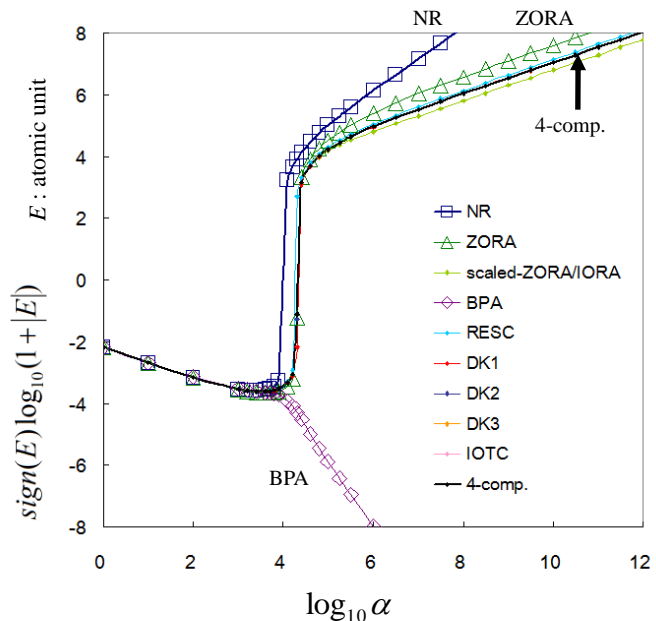


図.1 1電子1中心系における  $s$  型ガウス関数のエネルギーに対する指数依存性

**② 2電子系における 1電子ハミルトニアン**の精度 核電荷  $Z=96$  のクーロン場において、単一の  $s$  型ガウス型波動関数をもつ 2 電子系の全エネルギー  $E$  を計算した。1 電子ハミルトニアンはおおのこの 2 成分法で、2 電子反発項は非相対論で評価している。  $E$  とガウス関数の指数  $\alpha$  の関係を図.2 に示す。図.1 と図.2 を比較すると非常によく似ていることから、全エネルギーの精度に大きく寄与するのは 1 電子ハミルトニアンの近似精度であることが示唆される。

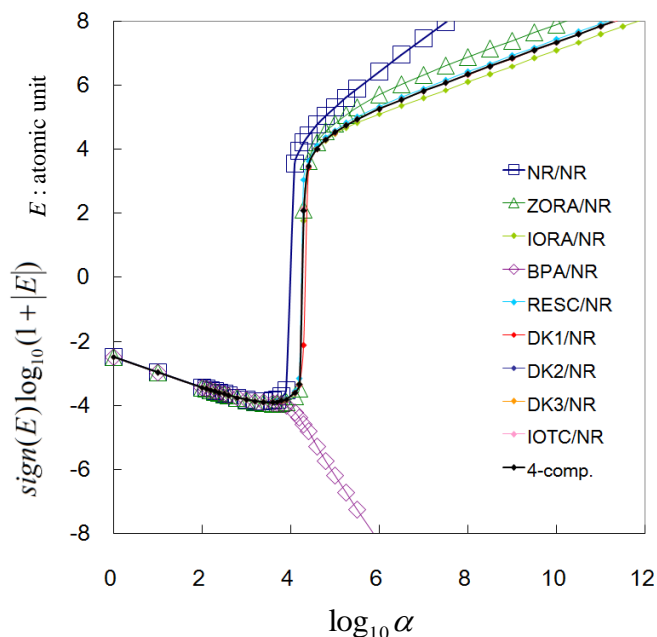


図.2 2電子1中心系における  $s$  型ガウス関数のエネルギーの指数依存性

**③ 2電子系における 2電子反発演算子まで含めた近似精度**

DK2 と DK3 について 2 電子反発演算子を導出した。DK1, DK2, DK3, IOTC について②と同様の系に対して全エネルギー  $E$  を計算した。ここでは 1 電子ハミルトニアンを DK1 と IOTC で評価した場合の  $E$  の 4 成分法との相対値とガウス関数の指数  $\alpha$  との関係を図.3 に示す。“/” で区切って 1 電子ハミルトニアンの計算方法と 2 電子反発項の計算方法を示している。DK1 の 1 電子ハミルトニアンの誤差が 2 電子項の誤差に比べて大きいため、DK1/NR と DK1/DK1 の誤差はほぼ一致している。一方、IOTC の 1 電子ハミルトニアンは十分に誤差が小さく、2 電子演算子の精度が高いほど、誤差が小さくなっていることが分かる。最も精度が高い IOTC/IOTC では 1 電子系のように 4 成分法と完全には一致しないものの、おおよそ 6 桁程度の精度が期待できる。今回導出した式に基づく IOTC/DK2 と IOTC/DK3 は、IOTC/DK1 と IOTC/IOTC の中間的な値をとっており、近似の次数から予測される通りの結果である。

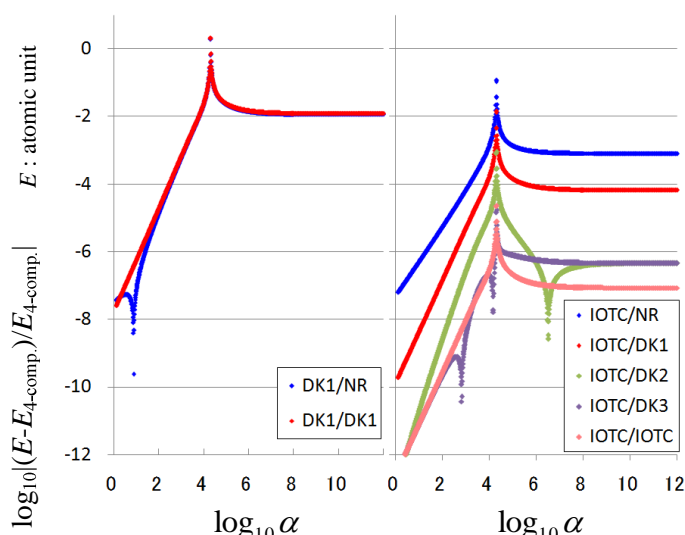


図.3 2電子1中心系における  $s$  型ガウス関数のエネルギーの指数依存性

結果のより詳細な解析、および、その他の結果については当日報告する。

[1] Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1957.  
 [2] E.van Lenthe, E.J.Baerends, and J.G.Snijders, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783 (1994)  
 [3] K. G. Dyall and E. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **111**, 1366 (1999)  
 [4] T. Nakajima and K. Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 383-391 (1999)  
 [5] T. Nakajima and K. Hirao. *Chem. Phys. Lett.* **329** 511-516 (2000)  
 [6] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002)  
 [7] J.Seino and M.Hada. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 327-331 (2008)