

3 項間漸化式を用いた効率的時間発展法の開発

(上智大理工) ○赤間 知子、南部 伸孝

Development of efficient time evolution method
with three-term recurrence relation

(Sophia Univ.) ○Tomoko Akama, Shinkoh Nanbu

【緒言】 電子ダイナミクスは光によって誘起される超高速現象であり、最先端の実験で観測できるようになりつつある。光誘起電子ダイナミクスが生じる分子系は、分子デバイス材料への応用が期待されているが、そのためにはまず光誘起電子ダイナミクスのメカニズムを解明する必要がある。このための有用な手段の一つとして、非経験的な理論計算を用いた取り組みが挙げられる。最近では、時間依存 Hartree-Fock (TDHF)法や時間依存密度汎関数理論 (TDDFT)の実時間発展(RT)計算を用いた、混合状態の波動関数による電子ダイナミクスの記述が可能になりつつある[1-3]。しかし、時間発展演算子の計算には高いコストを要することが多く、これまで適用が限られていた。RT-TDHF/TDDFT における時間発展演算子の計算には Taylor 展開法、Runge-Kutta 法、split-operator 法等の数値積分法が用いられてきたが、計算コストが高いという問題点があった。一方、核波束ダイナミクスの分野では、より効率的かつ高精度な時間発展法として、実核波束発展法[4,5]が開発されている。この方法は、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う方法であり、核波束を記述する時間依存 Schrödinger 方程式に適用され、計算コストの大幅な削減に成功している。そこで本研究では、実核波束発展法を参考に、3 項間漸化式を用いた効率的時間発展法を開発し、電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に適用した。

【理論】 TDHF または TD Kohn-Sham (KS)方程式は次のように表される。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left\{ \hat{F}(\mathbf{r}, t) + \hat{V}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで、 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ は分子軌道または KS 軌道、 \hat{F} は(KS) Fock 演算子、 \hat{V}^{ext} は外場との相互作用である。式(1)を変形すると、密度行列 $\mathbf{D}(t)$ に関する運動方程式が得られる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{\mathbf{L}}\mathbf{D}(t) \quad (2)$$

ここでは規格直交な基底を用いており、 $\mathbf{F}(t)$ は Fock 行列、 $[\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t), \mathbf{D}(t)]$ は $\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t)$ と $\mathbf{D}(t)$ の交換関係を表す。 $\mathbf{V}^{\text{ext}}(t)$ は系と外場との相互作用を表す行列である。分極ベクトル $\mathbf{P}(t)$ は密度行列 $\mathbf{D}(t)$ を用いて定義され、これを Fourier 変換することにより、系の励起スペクトル $\text{Im}[\mathbf{P}(\omega)]$ が得られる。

$$\mathbf{P}(t) = -\sum_{ij} \langle \varphi_i | \hat{\mathbf{r}} | \varphi_j \rangle D_{ji}(t) \quad (3)$$

従来の RT-TDHF/TDDFT では、式(1)または式(2)に対して、数値積分法を用いて時間発展の計算を行う。一方、3 項間漸化式法による時間発展を行う場合には、演算子に対する射影を導入し、時間発展を表す 3 項間漸化式を導出する。式(2)において、 $\mathbf{V}^{\text{ext}}(t)=0$ となる t の範囲に対して \hat{L} の時間依存性は無視できると仮定すると、形式解は

$$\mathbf{D}(t) \cong \exp(-i\hat{L}t/\hbar)\mathbf{D}(0) \quad (4)$$

と書くことができ、密度行列の時間発展は次式で表される。

$$\mathbf{D}(t \pm \Delta t) \cong \exp(\mp i\hat{L}\Delta t/\hbar)\mathbf{D}(t) \quad (5)$$

ここで、演算子 \hat{L} に対する射影

$$f(\hat{L}) = (i\hbar/\Delta t) \sin^{-1}(a_s \hat{L} + b_s) \quad (6)$$

を導入することにより、密度行列に関する 3 項間漸化式

$$\mathbf{D}(t'+\Delta t') = -2i(a_s \hat{L} + b_s)\mathbf{D}(t') + \mathbf{D}(t'-\Delta t') \quad (7)$$

が得られる。ここで、 a_s と b_s はスケーリング係数である。エネルギーは演算子と同様の式で変換され、これに対応する形で時間も変換される。式(7)の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに実装した。

【数値検証】 実装したプログラムを用いて RT-TDHF/MCP-dzp 計算を行い、3 項間漸化式に基づく時間発展の計算(以降 3TRR と表記)を検証した。計算により得られた CH_2O の吸収スペクトルを図に示す。3 項間漸化式に基づく時間発展法(3TRR)及び従来の 4 次の Runge-Kutta 法(RK4)により得られた吸収スペクトルはほぼ一致した。つまり、3TRR によって正しく時間発展を計算できていることがわかった。また、いくつかの小分子の計算時間を表に示す。RK4 の場合に比べて、3TRR では 1 ステップ当たりの計算時間が約 4 分の 1 になっており、計算の大幅な効率化に成功した。

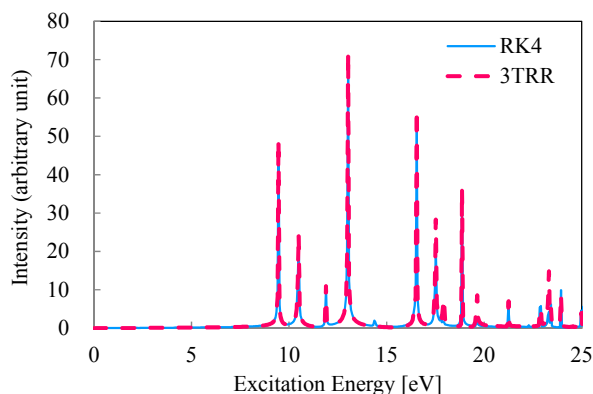


図. RT-TDHF 計算による CH_2O の吸収スペクトル

表. RT-TDHF 計算の計算コスト

System	Elapsed time [sec]		Ratio
	RK4	3TRR	
H_2	12.6	4.2	0.33
H_2O	63.2	16.9	0.270
CH_2O	335.0	85.6	0.2555
C_6H_6	24041.7	6087.2	0.2532

(Xeon E5-2680 (2.70GHz), 1 core)

- [1] K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996); K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, and G. F. Bertsch, *Phys. Status Solidi B* **243**, 1121 (2006).
- [2] C. Y. Yam, S. Yokojima, G. H. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003); F. Wang, C. Y. Yam, G. H. Chen, and K. Fan, *J. Phys. Chem.* **126**, 134104 (2007).
- [3] T. Akama and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **132**, 054144 (2010).
- [4] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998).
- [5] G. G. Balint-Kurti, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 1 (2010).

2E11

ペプチド基の水和構造と振動モードの諸性質の相関の解析 (静岡大教育) 鳥居 肇

Analysis of the Relation between the Hydration Structure and the Properties of the Vibrational Modes of the Peptide Group (Shizuoka University) Hajime Torii

序

ペプチド鎖の赤外スペクトルにおいて、いわゆる「水和ヘリックス」のアミド I バンドは、典型的な α ヘリックスより 20 cm^{-1} 程度低振動数側に現れる [1] ことが実験的に広く知られている。ペプチド基の C=O への水分子の水素結合によってアミド I モードが低振動数シフトすること自体は、良く知られたことである。しかし、「水和ヘリックス」における水分子との水素結合が (1) ペプチド鎖内の C=O...H-N 水素結合を (部分的にでも) 切断して形成されるものとしても、(2) その水素結合軸にほぼ垂直な方向から弱く形成されるものとしても、アミド I バンドが典型的な α ヘリックスより大きく低振動数シフトすることは、決して自明ではない。分子間相互作用による振動数シフトについて、現状以上に深い知見が必要である。

ペプチド基のアミド I モードについては、C=O へのハロゲン結合形成による振動数・赤外強度の変化に関して、以前に報告した [2,3]。N-methylacetamide (NMA) と 4,5,6,7-tetrabromobenzotriazole (TBB) の会合体について、C=O と直接的に相互作用する Br の角度位置に対する振動数・赤外強度の依存性を解析したところ、C=O...Br 角が 180° から離れるほどアミド I モード (正確には、交換可能プロトンを重水素化した会合体のアミド I'モード) がより大きく低振動数シフトするという結果が得られた。これは、振動数シフトを当該モードの双極子微分と相手分子由来の電場の相互作用によるものとして記述する理論モデルの結果とは逆符号であり、興味深い。そこで、水分子との水素結合でも同様の角度位置依存性が見られるか、依存性の大きさはどの程度であるのか、について、本研究において検討を行った。

結果と考察

ペプチド基の O 原子を中心に C=O 方向を z 軸とする極座標系 (θ - φ , 但し N-C=O... ^2H 2 面角が 0° において $\varphi = 0^\circ$ とする) を定義し、O と直接的に相互作用する ^2H の θ および φ を固定して NMA- d_1 ... $^2\text{H}_2\text{O}$ 会合体の構造最適化を行い、アミド I'モードの振動数と赤外強度を計算した [B3LYP/6-31+G(2df,p)]。結果を図 1 に示す。振動数は $\theta = 0^\circ$ を中心とした分布、赤外強度は $(\theta, \varphi) = (45^\circ, 180^\circ)$ を中心とした分布をとっている。この結果は NMA- d_1 ...TBB- d_1 会合体の場合 [3] と類似しているが、変化の程度は振動数については大きく (3.1 倍)、赤外強度については小さく (0.3 倍) になっている。ハロゲン結合の方が赤外強度への影響が大きいことは、以前に議論したところである [2]。また、振動数シフトは (予想されるとおり [4]) C=O 結合長の変化と良い相関を示している [図 2 (a)]。興味深いのは、大きな低振動数シフトを示

す会合体の一部のみが、比較的長い O...H 水素結合長 ($\geq 2.1 \text{ \AA}$) をもつことである [図 2 (b)]。したがって、ペプチド基と水分子の水素結合形成は、C=O 結合長の変化を通じてアミド I モードの振動数を変化させるが、そのメカニズムは O...H 水素結合長の変化をもたらすものとは同一ではないということになる。詳細については今後の検討を要する。

直線的な水素結合 (C=O...H angle $\cong 180^\circ$) よりも曲がった水素結合 (C=O...H angle $\cong 90\text{--}120^\circ$) の方が、アミド I モードの大きな低振動数シフトを引き起こすということは、「水和ヘリックス」においてもそのような水素結合が存在することを示唆する。1 つの試みとして、やや歪んだヘリックス形 [$(\phi, \psi) = (-72^\circ, -37^\circ)$ に固定] をとる alanine hexapeptide [$\text{CH}_3(\text{CONHCHCH}_3)_5\text{CONHCH}_3$] の 2 番目のペプチド基に水を 2 分子水素結合させた会合体を対象に、アミド I モードの振動数シフト (振動カップリングを除去した対角成分) を計算すると、孤立ペプチド基より 55 cm^{-1} 程度の低振動数シフトが得られた。「水和ヘリックス」としてあり得る構造パラメーターの範囲などについては、今後の検討を要する。

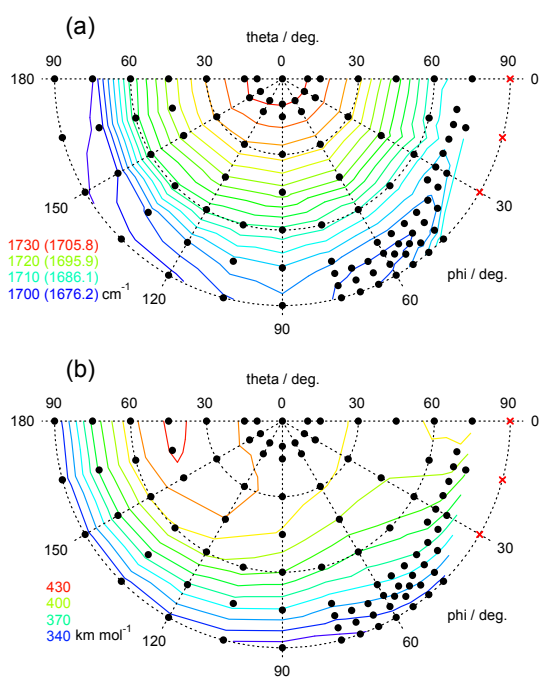


図 1 : NMA- d_1 ... $^2\text{H}_2\text{O}$ 会合体のアミド I モードの (a) 振動数と (b) 赤外強度の ^2H 原子角度位置 (θ - ϕ) 依存性。等高線は 2 cm^{-1} および 10 kmol^{-1} おきに描かれている。前者の括弧内は 0.986 でスケールした値である。赤色の×印は、水素結合会合体が最適化構造として得られなかった角度位置を示す。

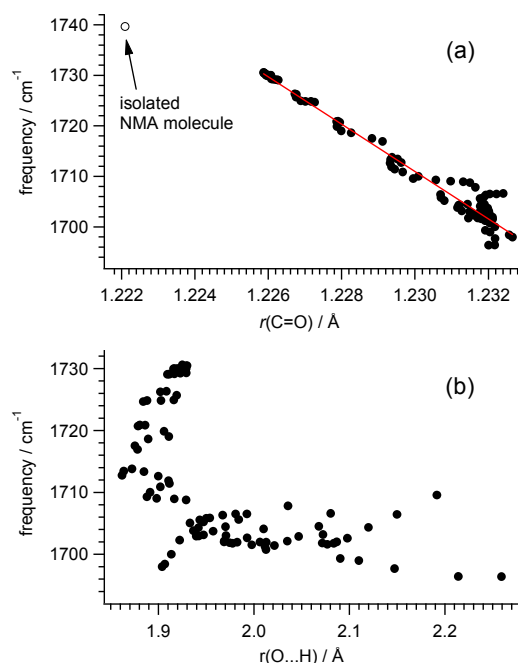


図 2 : NMA- d_1 ... $^2\text{H}_2\text{O}$ 会合体のアミド I モードの振動数と (a) C=O 結合長, (b) O... ^2H 結合長の関係。(a) の赤線は最小二乗法による回帰直線であり、白丸は孤立 NMA- d_1 の値を示す。

スピン渦理論における重力波の効果

(京大院工) 立花 明知

Quantum electron spin vorticity principle with graviton

(Kyoto Univ.) Akitomo TACHIBANA

【序】電子スピントルクの本質を QED に基づいて理論的に明らかにすることにより、化学結合を始めとする既知の化学現象を統一的に理論的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができる。この際、QED の Cauchy 問題を解くために輻射補正に基づく紫外発散の非摂動論的处理という課題を解決しなければならない。摂動論的には、超対称性によりこの紫外発散を有限に収めることができることが知られている。しかるに、実在の体系においては超対称性が破れている。実際、超対称性の局所化により、ゲージ場としての重力が自然に導かれ、この量子重力が超対称性の破れに関与することが知られている。ただし、量子重力の摂動論は機能しない。従って、電子スピンの Cauchy 問題に必然的に付随する紫外発散を処理する際、同時に、超重力ダイナミクスの Cauchy 問題を解くことになる。本報告では、この研究に関連して見出された量子電子スピン渦理論[1-4]における重力波の量子効果を示す。重力波の存在が光子の運動に影響を与えることはすでに間接的に観測されている。

【理論】量子電子スピン渦理論は、重力が弱い極限で、電子のスピン密度 \vec{s} の時間発展方程式を与える。このとき、電子スピントルクに対して、カイラル電子密度差の空間分布に比例するツェータポテンシャルの勾配がツェータ力として拮抗している。また、それに加え、スピン密度の空間分布の変化をスピン渦度 $\text{rot}\vec{s}$ として与える。この新しい物理量 $\text{rot}\vec{s}$ は運動量の次元を持ち、実際、ファクター $1/2$ をかけて電子の運動量 $\vec{\Pi}$ を補いもする。これらの新しい物理を極限的に導くところの量子電子スピン渦理論は、重力を semiclassical に取り扱って定式化された。さらに、単純超対称性のもとでも、以下のように拡張定式化されている[4]：

$$\varepsilon^{A\mu\nu}(\text{SUGRA}) + \tau^{A\mu\nu}(\text{SUGRA}) = 0 \quad (1)$$

ここで、電子ストレステンソル $\tau^{\Pi\mu\nu}(\text{SUGRA})$ の反対称成分 $\tau^{A\mu\nu}(\text{SUGRA})$ に対して、幾何学的テンソル $\varepsilon^{\Pi\mu\nu}(\text{SUGRA})$ の反対称成分 $\varepsilon^{A\mu\nu}(\text{SUGRA})$ が拮抗している。この理論において、 $\tau^{\Pi\mu\nu}(\text{SUGRA})$ は共変微分 $D_\mu(\text{SUGRA})$ を用いて以下のように与えられる：

$$\tau^{\Pi}_{\mu\nu}(\text{SUGRA}) = (c/2) (\bar{\psi} \gamma_\nu (-i\hbar D_\mu(\text{SUGRA})) \psi + h.c.) \quad (2)$$

$$D_\mu(\text{SUGRA}) = D_\mu(g) + (i/2\hbar) \gamma_{ab\mu}(\text{SUGRA}) J^{ab} \quad (3)$$

ここで、vierbein 形式による semiclassical な Einstein-Hilbert action integral に基づく重力を含む QED の共変微分 $D_\mu(g)$ に加え、重力波が spin-2 の graviton として量子化されることに基づく $\gamma_{ab\mu}(\text{SUGRA})$ という新しい spin connection が加わっている。

【計算例】重力の変分原理は重力を semiclassical に取り扱って以下のように書ける：

$$\delta I = 0, \quad I = \frac{c}{2\kappa} \int R \sqrt{-g} d^4x + \frac{1}{c} \int L \sqrt{-g} d^4x, \quad \kappa = \frac{8\pi G}{c^2} \quad (4)$$

重力が弱く、線形重力極限では、

$$g_{\mu\nu}(x) = \eta_{\mu\nu} + 2kh_{\mu\nu}(x) \quad (5)$$

$$h_{\mu\nu}(x) = \phi_{\mu\nu}(x) + \phi_{\nu\mu}(x) \quad (6)$$

ここに

$$x^\mu(x) \rightarrow x'^\mu(x) = x^\mu(x) + \xi^\mu(x) \quad (7)$$

$$\Lambda^a{}_b(x) \rightarrow \Lambda'^a{}_b(x) = \delta^a{}_b + \omega^a{}_b(x) \quad (8)$$

$$e^a{}_\mu(x) = \delta^a{}_\mu + 2k\phi^a{}_\mu(x) \rightarrow e'^a{}_\mu(x') = \delta^a{}_\mu + 2k\phi'^a{}_\mu(x') \quad (9)$$

$$\phi_{\mu\nu}(x) \rightarrow \phi'_{\mu\nu}(x') = \phi_{\mu\nu}(x) + \frac{1}{2k} \left(-\frac{\partial \xi_\mu(x)}{\partial x^\nu} + \omega_{\mu\nu}(x) \right) \quad (10)$$

ただし

$$k = \sqrt{8\pi G} \frac{\hbar}{c^2} \quad (11)$$

このとき

$$I = \frac{c}{2\kappa} \int R \sqrt{-g} d^4x + \frac{1}{c} \int L \sqrt{-g} d^4x \quad (12)$$

$$\xrightarrow{\text{linearized}} I_{\text{linearized}} = \frac{1}{c} \int d^4x \left(-\hbar^2 E^{\mu\nu} h_{\mu\nu} - k T^{\mu\nu} h_{\mu\nu} + L^{(0)}_{\text{linearized}} \right)$$

$$E^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(\square h^{\mu\nu} - \partial^\alpha \partial^\mu h_\alpha{}^\nu - \partial^\alpha \partial^\nu h_\alpha{}^\mu + \partial^\nu \partial^\mu h^\alpha{}_\alpha - \eta^{\mu\nu} \square h^\alpha{}_\alpha + \eta^{\mu\nu} \partial^\alpha \partial^\beta h_{\alpha\beta} \right) = E^{\nu\mu} \quad (13)$$

単純超対称性のもとで graviton $h_{\mu\nu}(x)$ とその超対称パートナーである spin-3/2 の gravitino $\psi_\mu(x)$ のゲージ変換

$$h_{\mu\nu}(x) \rightarrow h'_{\mu\nu}(x) = h_{\mu\nu}(x) - \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial \xi_\mu(x)}{\partial x^\nu} + \frac{\partial \xi_\nu(x)}{\partial x^\mu} \right) \quad (14)$$

$$\psi_\mu(x) \rightarrow \psi'_\mu(x) = \psi_\mu(x) - \partial_\mu \psi(x) \quad (15)$$

は、metric superfield $H_\mu(x)$ のゲージ変換

$$H_\mu(x) \rightarrow H'_\mu(x) = H_\mu(x) - \Delta_\mu(x) \quad (16)$$

$$\Delta_\mu(x) = \mathcal{D} \bar{\Xi}(x) \gamma_\mu \quad (17)$$

によって生み出される。ゲージ不変な線形 SUGRA 作用積分は

$$I_{\text{linearized}_{opt}}(\text{SUGRA}) = I_{\text{linearized}} - \frac{1}{c} \int d^4x \left(\frac{1}{2} \bar{\psi}_\mu L^\mu \times c - \frac{1}{2} k \hbar^{-1} \bar{S}_{new}{}^\mu \psi_\mu + \frac{3}{8} k^2 \hbar^{-2} \left(\frac{1}{2} R^\mu R_\mu + (A^X)^2 + (B^X)^2 \right) \right) \quad (18)$$

ここに、 $-\frac{3}{8} k^2 \hbar^{-2} \left((A^X)^2 + (B^X)^2 \right)$ は anti-de Sitter 時空の負のエネルギー密度に対応する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, "General relativistic symmetry of electron spin torque," Journal of Mathematical Chemistry **50**, 669-688 (2012).
- [2] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Ghosh S K & Chattaraj P K, Eds., (Taylor & Francis / CRC Press, New York, U.S.A.) 2013, Chapter 12, pp. 235-251.
- [3] A. Tachibana, "Stress Tensor of Electron as Energy Density with Spin Vorticity," J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18-31 (2014).
- [4] A. Tachibana, "Electronic stress tensor of chemical bond," Indian Journal of Chemistry A, **53A**, 1031-1035 (2014); A. Tachibana, to be published.

Rigged QED のシミュレーションにおける光子場の thermalization とくりこみについて

(京大院・工) 瀬波 大土, 田中 友貴, 立花 明知

Thermalization of photon field and renormalization in Rigged QED simulation

(Kyoto Univ.) Masato Senami, Yuuki Tanaka, Akitomo Tachibana

場の量子論、特に、QED は量子力学では説明のできない現象を多数説明することができ、より根源的な基礎理論であると広く知られている。そのため、量子現象を真に正しい理論の下で解析するためには QED に基づいた量子シミュレーションが不可欠である。これは小さな補正と軽視されている QED の効果を取り入れようという方針ではなく、真に正しい理論の下で量子現象を正しく理解しようという目的のためである。例えば、電子に対してポテンシャルを用いる量子力学などでは、量子的光子と電子の作り出す複雑な現象を平均化し粗視化して情報を捨てている。我々はその粗視化前の光子も含めた真に正しい理論の下で量子現象を理解する道具を用意したいと考えている。

場の量子論による、分子の様な束縛系の記述というのは、これまでベーテ・サルピーターの方法や NRQED[1]、または Lattice QCD による試みなどがあり一定の成果をあげているが、満足のいく段階に達していない。特に量子状態の時間発展計算となると、どのように取り扱うべきかという理論面においてすら一定の枠組みにまとまっていない。Thermo-field dynamics、2 粒子既約作用や closed time path formalism を用いる方法などいくつかの試みが行われているが、まだまだ十分な状況にはなっていない。

そのような状況を踏まえて、我々は Rigged QED[2] に基づく量子現象の時間発展を計算するシミュレーションプログラムパッケージである QEDynamics[3, 5, 4] を開発している。QEDynamics は電子の記述により 2 つのプログラム群に分けられる。1 つは一般的な Dirac 方程式の記述にしたがう 4 成分スピノルによる記述によるものであり [4]、もう一つが本研究の対象である 2 成分スピノルによる取扱いを行うものである [5]。フェルミオンを 2 成分スピノルとして記述する表式としては、Primary Rigged QED に基づいた定式化を採用している。ローレンツ群のスピノル 1/2 粒子の最小表現は 2 次元表現であるので、この理論はローレンツ不変に定義されるが、非相対論的粒子の記述を効率的に行うためにハミルトニアンを級数展開を利用して必要な項を用いて計算することとする。

2 成分記述の QEDynamics では、演算子を Furry 表示で記述した $t = 0$ の演算子の組で展開し、その係数を数値計算で計算する。この展開には相互作用のため演算子の高次の展開が入っており、時間発展計算を行うとすぐに膨大な数の展開項が現れてしまい取り扱えなくなるので、高次の演算子については打ち切りを行い、それ以上の次数の相互作用は期待値として取り入れることとしている。これまでのところ、初期計算として外部電場への応答の周波数依存性や遅延効果を含む相互作用光子場の記述方法等について報告を行ってきた [5]。その上で現在最も解決すべき問題は、1) 時間に依存したくりこみをどのように行うのか? という点と、2) QED ハミルトニアンの thermalization をどのように行うのかの 2 点である。

QED のくりこみは通常は、 $t = -\infty, \infty$ に対して漸近場があるとして行うものであり、時々刻々と相互作用も変わる状況に対しての、時間に依存したくりこみというものをどのように行うのかの議論は十分ではない。この問題に対して、我々は系が持つべき保存量が保存するように、波動関数、結合定数、質量をくりこむという処方を採用することとした。保存量としては、粒子電荷、エネルギー、運動量、角運動量などがある。しかし、この方法では原子核種の多い系の計算を行うと、原子核種が 1 つ増えるごとに質量と波動関数の 2 つ新しいくりこみ定数が導入されるのに対し、保存則は粒子電荷保存しか増えずくりこめなくなることが明白である。そこで我々は質量のくりこみに対しては粒子の静止質量を用いることとした。これまでのところ粒子電荷による波動関数くりこみと質量くりこみについてのコーディングが完成している。図 1 には水素原子系の質量くりこみ定数の時間発展を示した。今後多くの保存量をコーディングしくりこみの信頼度を高めていく。

また我々は静電ハミルトニアンに基づく量子状態計算から得られた波動関数を場の演算子の展開関数として用いる。このようにして用意した物質場の記述から始めて、光子場の

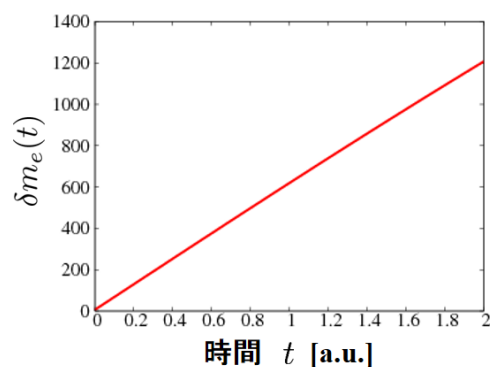


図 1: 質量くりこみ定数の時間発展

ベクトル成分を単に作ったハミルトニアンを用いて計算を行うと大きな問題がある。ベクトル成分を用いて計算される全電流とスカラー成分を用いて計算される電流の縦波成分とを比較すると、縦波成分の電流の方が大きくなり矛盾した結果が得られてしまうのである。これは静電ハミルトニアンや量子力学に基づくベクトルポテンシャルを加えただけのハミルトニアンに基づく時間発展計算をするだけでは正しい量子状態の時間発展を得られないことを示している。そのため我々は QED のハミルトニアンを作成する thermalization 計算を行い、Lorentz 共変な性質を持つ \hat{A}^μ を用意することを目指している。しかし、我々はクーロンゲージを採用しており、そこでは Lorentz 共変性は明白ではない。そのため、背景にある Lorentz 共変性を持つ \hat{A}^μ とは何かを定義しなくてはならない、今回我々は共変な \hat{A}^μ とは、矛盾のない全電流と電流の縦波成分を与える \hat{A}^μ であると定義することとした。過去の研究で、摂動的に \hat{A}^i を計算し時間発展させていく方法では十分に thermalize させることができないことがわかったため、新たな非摂動的な方法を用いて矛盾のない電流を作り出す方法を模索している。

具体的には、 \hat{A}^i を \hat{j}^i と \hat{j}_L^i が無矛盾となるように決定するだけである。まず、 \hat{j}^i における \hat{j}_L^i の不足分を作り出す \hat{A}^i を用意し、それを作り出す \hat{j}_T^i を作るように \hat{A}^i を計算し、互いに無矛盾となるように決定するのである。

本講演では、くりこみのコーディングと Thermalization 計算の現状について報告する予定である。

参考文献

- [1] W. E. Caswell, G. P. Lepage, Phys. Lett. **167B**, 437 (1986).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010); J. Math. Chem. **50**, 669 (2012).
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)
- [4] K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013).
- [5] M. Senami, T. Miyazato, S. Takada, Y. Ikeda, A. Tachibana, J. Phys. Conf. Ser. **454**, 012052 (2013); M. Senami, Y. Ogiso, T. Miyazato, F. Yoshino, Y. Ikeda, A. Tachibana, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn **38**[4], 535 (2013); M. Senami, S. Takada, A. Tachibana, JPS Conf. Proc. **1**, 016014 (2014).

4成分 Rigged QED における電子質量のくりこみについて

(京大院工) 市川 和秀, 福田 将大, 立花 明知

On the mass renormalization in the 4-component Rigged QED

(Kyoto University) Kazuhide Ichikawa, Masahiro Fukuda, Akitomo Tachibana

4成分 Rigged QED (Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) 理論 [1, 2] においては、物質場としては4成分のディラック場である電子場とシュレーディンガー場である原子核場が存在し、それらの間の相互作用は光子場で表されるが、われわれはこの理論に基づいた原子分子系の時間空間分解シミュレーションの計算手法を研究している [3]。これまでに、この理論のもとで電子や原子核の生成消滅演算子の時間発展の式を密度行列の時間発展で近似するという定式化および数値計算を行っており、電荷密度に、仮想電子陽電子対生成と対消滅に起因していると考えられる「電子陽電子振動」という高速の振動が見られることを見いだした [4]。また、電子が光子を放出したのちそれを再吸収するという自己エネルギー過程を時間発展方程式に取り入れることで、電子の質量が増加するよう見えるという結果を得ている (図1) [5]。このような自己エネルギーの電子質量への寄与は観測される質量にくりこまれるべきであるが、従来の QED のくりこみの方法をそのまま適用することはできない。特に、くりこみが時間に依存して行われる必要があると予想される。本発表ではわれわれの試みについて議論する。

われわれの計算の設定を以下のようなものである。電子が束縛状態にあることを反映させるために、電子場を局在した束縛基底で展開して生成消滅演算子を定義する。また、それらの生成消滅演算子をハイゼンベルク表示の演算子と考え、その時間発展を計算する。具体的には、電子陽電子を表すディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{na}(t) \psi_{na}(\vec{r})$ と展開して電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n-}(t)$ を定義する。ここで、 $\psi_{na}(\vec{r})$ は原子核ポテンシャル存在下での Dirac 方程式の規格化された解 ($a = +, -$ がそれぞれ n 番目の電子、陽電子軌道を表す) である。光子場 $\hat{A}(ct, \vec{r})$ については、クーロンゲージでの正準量子化を採用し、自由な輻射場が量子化された部分 $\hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r})$ と相互作用している物質場からの寄与の部分 $\hat{A}_A(ct, \vec{r})$ の和で表す $\hat{A}(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A(ct, \vec{r})$ 。それぞれの定義は、

$$\hat{A}_{\text{rad}}^k(\vec{r}) = \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\hat{a}_{\vec{p},\sigma} e^{k(\vec{p}, \sigma)} e^{-i c p^0 t / \hbar} e^{i \vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} + \hat{a}_{\vec{p},\sigma}^\dagger e^{*k(\vec{p}, \sigma)} e^{i c p^0 t / \hbar} e^{-i \vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \right]$$

$$\hat{A}_A(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_T(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c}$$

である。ここで、 $\hat{a}_{\vec{p},\sigma}$ は光子の消滅演算子で、 \vec{p} は光子運動量、 σ は左右の円偏光を表し、 e^k は偏光ベクトルである。 \hat{j}_T は電流演算子の横波成分 ($\text{div} \hat{j}_T(\vec{r}) = 0$) であり、その引数 u は遅延時間であるが、これは相対論的因果律と矛盾しないように過去からの影響を集約する効果を表している。

物理量の演算子は以下の励起演算子 $\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d} \equiv \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^d}$ で表されるため (例えば電子電荷密度演算子は $\hat{\rho}_e(x) = \sum_{n,m=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} \rho_{n^a m^b}(\vec{r}) \hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b}(t)$ 、ここで $\rho_{n^a m^b}(\vec{r}) \equiv (Ze e) \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{m^b}(\vec{r})$)、この励起演算子についての時間発展が必要である。[4, 5] では励起演算子を初期状態 $|\Phi\rangle$ で期待値を

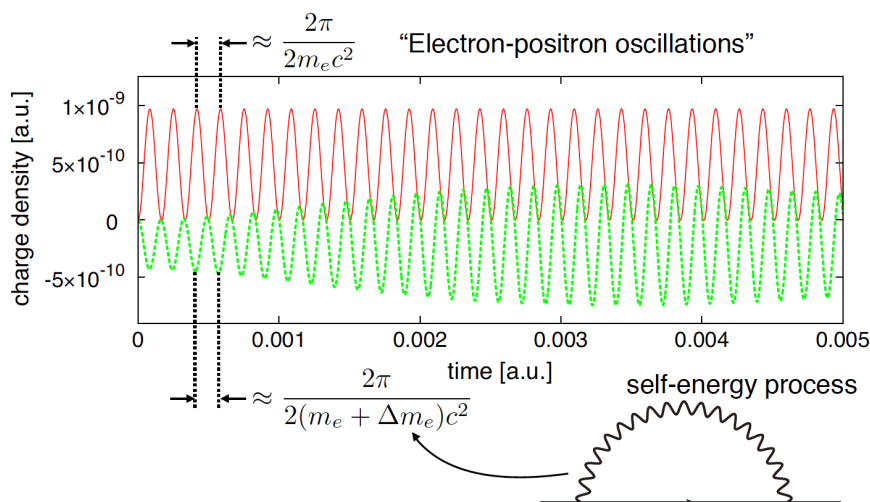


図 1: 水素原子の $(x, y, z) = (0, 0, 1)$ における電子電荷密度の時間発展を、自己エネルギープロセスを考慮しない場合（赤実線）と考慮する場合（緑破線）で比較したもの。見易さのため、考慮しない場合の値は、 10^4 倍されている。

とった密度行列 $\mathcal{E}_{p^c q^d}(t) \equiv \langle \Phi | \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(t) | \Phi \rangle$ の時間発展の式を解く、ということを行ったが、演算子の時間発展と特定の物理現象の設定との分離を明確にするため、演算子の行列表示の時間発展をまず追跡するという方法を検討する。ここでいう行列表示は、 $|\Phi_i\rangle = C_i [\hat{e}_{n^+}^\dagger, \hat{e}_{n^-}, \hat{a}_{p\sigma}^\dagger] |0\rangle$ (C_i は $t = 0$ での電子陽電子・光子の生成演算子のあらゆる組み合わせの一つを表す) としたとき、 $\langle \Phi_i | \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(t) | \Phi_j \rangle$ というものである。

参考文献

- [1] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [3] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [4] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013)
- [5] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. *published online*
 DOI: 10.1002/qua.24726.

スピン渦とスピンホール効果

(京大院工) ○ 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

Spin Vorticity and Spin Hall Effect

(Kyoto Univ.) ○ Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

【序】スピンホール効果は図 1(a) のように、スピン-軌道相互作用により電流に垂直な方向にスピンの流れ (スピン流) が生じるという理論的予測に対して観測されている現象であるが [1]、スピン流を物理量として定義することには多くの困難があることが知られている。本研究では、スピンホール効果という現象が量子電子スピン渦原理 [2–4] に基づくスピン渦の生成という考え方により、図 1(b) のように説明されることを示す。

【理論】超重力ダイナミクスにおける量子電子スピン渦原理は単純超対称性のもとで

$$\varepsilon^{A\mu\nu}(\text{SUGRA}) + \tau^{A\mu\nu}(\text{SUGRA}) = 0, \quad (1)$$

であり [2–4]、ミンコフスキー時空への極限において電子スピン \vec{s}_e のダイナミクスを記述する方程式を導く。

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{s}_e = \vec{t}_e + \vec{\zeta}_e, \quad (2)$$

$$\text{rot} \vec{s}_e = \frac{1}{2} (\bar{\psi} \vec{\gamma} (i\hbar D_{e0}) \psi + h.c.) - \vec{\Pi}_e. \quad (3)$$

ここで、 \vec{s}_e はスピン角運動量密度、 \vec{t}_e はスピントルク密度、 $\vec{\zeta}_e$ はツェータ力密度、 $\vec{\Pi}_e$ は動的運動量密度である。式 (2) については、原子・分子の相対論的電子状態を用いた数値計算による研究がすでになされている [5–7]。本研究では式 (3) に現れる物理量のスピン渦 $\text{rot} \vec{s}_e$ に注目する。スピン角運動量の渦度で表わされる電子スピン渦はスピンダイナミクスにおいて重要な役割を果たす。その役割を見るため、一般相対性理論から導かれる電子の対称ストレステンソル $T_e^{\mu\nu}$ より得られる電子の全運動量 $P_e^i = \frac{1}{c} T_e^{0i}$ に注目すると、

$$\vec{P}_e = \vec{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \vec{s}_e, \quad (4)$$

となり、動的運動量とスピン渦を含む。その時間発展は、

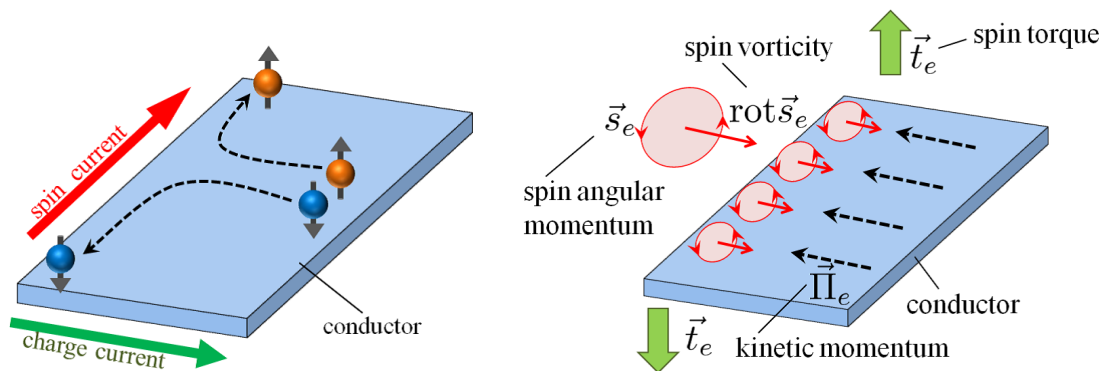
$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{P}_e = \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \vec{s}_e \right) = \vec{L}_e + \vec{\tau}_e^S, \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{\Pi}_e = \vec{L}_e + \vec{\tau}_e^S + \text{div} \vec{\tau}_e^{\leftrightarrow A}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\text{rot} \vec{s}_e) = -2 \text{div} \vec{\tau}_e^{\leftrightarrow A} = \text{rot} \vec{t}_e, \quad (7)$$

となる。ここで、 \vec{L}_e はローレンツ力、 $\vec{\tau}_e^S$ は張力である。

【考察】式 (5) ~ (7) から、電子の動的運動量がストレステンソルの反対称成分 $\hat{\tau}_e^A$ によりスピントルに変換されるという機構が明らかになる。この機構によりスピントル効果は「印加電場により与えられた電子の動的運動量がコンダクター内でスピントルに変換されて、コンダクターの端に逆向きのスピントルが蓄積される現象」として理解することができる。また、以上の関係式は、全て局所的に成り立つものであり、原子・分子系においても同様の議論が適用できる。



(a) 従来の描像。印加電場により生じた電流がそれに垂直方向のスピントルに変換される。

(b) 量子スピントル理論による描像。印加電場により生じた動的運動量がコンダクター内でスピントルに変換されて、コンダクターの端に逆向きのスピントルの蓄積を生じる。

図 1: スピントル効果の描像

【参考文献】

- [1] S. Maekawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 102002 (2013).
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).
- [3] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251.
- [4] A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18 (2014).
- [5] M. Senami, J. Nishikawa, T. Hara, A. Tachibana, J. Phys. Soc. Jpn **79**, 084302 (2010).
- [6] T. Hara, M. Senami, A. Tachibana, Phys. Lett. A. **376**, 1434 (2012).
- [7] M. Fukuda, M. Senami, A. Tachibana, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Vol. 27; Eds. M. Hotokka, E. J. Brandas, J. Maruani, G. Delgado-Barrio; Springer, Chapter 7, pp 131-139 (2013).

周期系における電子ストレステンソル密度による化学結合の理論的研究

(京都大学¹) 埜崎 寛雄¹, 市川和秀¹, 立花明知¹

Theoretical study of chemical bond by electronic stress tensor density in periodic systems

(Kyoto Univ.¹) Hiroo Nozaki¹, Kazuhide Ichikawa¹, Akitomo Tachibana¹

本発表で用いる電子ストレステンソル密度 [1] は, RiggedQED 理論における電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ に由来する. この $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ は, 電子の 4 成分ディラック場演算子 $\hat{\psi}_e(x)$ によって

$$\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left[\hat{\psi}_e(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) - \left(\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}_e(x) \right)^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}_e(x) \right], \quad (1)$$

と記述される. ここで, x は時空座標 $x = (ct, \vec{r})$ で, $\hat{D}_{ek}(x)$ はクーロンゲージ ($\text{div} \hat{A}(x) = 0$) でのベクトルポテンシャル $\hat{A}_k(x)$ によって, $\hat{D}_{ek}(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x)$ と定義される共変微分である. また, $Z_e = -1$ かつ $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$ である. この演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ に対し, Primary rigged QED 近似 [2] (4 成分電子場の small 成分 $\hat{\psi}_{eS}(x)$ を large 成分 $\hat{\psi}_{eL}(x)$ によって $\hat{\psi}_{eS}(x) \approx -\frac{1}{2m_e c} i\hbar \sigma^k D_k \hat{\psi}_{eL}(x)$ のように表し, spin-dependent 項を無視する近似) を適用し, さらに静電ハミルトニアン¹の定常状態で期待値を取る事によって, 本発表で用いる電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Skl}(\vec{r})$

$$\tau_e^{Skl}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m_e} \sum_i \nu_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right] \quad (2)$$

を得る. ここで, ψ_i と ν_i は自然軌道とその占有数である.

τ_e^{Skl} を対角化することで, 我々は三つの固有値 ($\tau_e^{Sii}, i = \{1, 2, 3\}$ ただし $\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$) と, それに対応する固有ベクトルを得る事ができる. これらが化学結合の共有結合性や金属結合性を特徴付ける指標となりうる事が, 我々がこれまで行なってきたアルカリ金属クラスター ($\text{Li}_n, \text{Na}_n (n = 2 - 8)$), および炭化水素に対する有限系での計算 [4] によって示されている. 具体的には, 原子間における負で縮退した τ_e^{Sii} (“液体的”ストレステンソル) の存在は結合の金属性を特徴付け, 正の最大固有値とそれから大きく離れた値を持つ残り二つの固有値は, (最大固有値の固有ベクトル方向の) 共有結合性を特徴付ける事が報告されている. なお, この τ_e^{Skl} の計算は, プログラムパッケージ QEDynamics [3] を用いて行ったものである.

文献 [4] においては, 周期境界条件を課した計算により, Li と Na の結晶構造の原子間における電子ストレステンソルが, 上と同様に負で縮退していることも見いだされた. これは, 先述した QEDynamics を周期境界条件に対応させたコードを作成し, それを用いて計算したものである. τ_e^{Skl} の最大固有値とそれに対応する固有ベクトルを, Li, Na(構造は BCC) について計算した結果を以下の図 1 に示す. Li, Na いずれに対しても, 原子間に負の固有値を確認する事が出来る. (なお, これは BCC の底面における計算結果を描画したものである.) しかし, この他には周期系に関する計算はあまり行なわれてこなかった. 本研究では, 周期境界条件を課した場合でも τ_e^{Skl} の固有値と固有ベクトルが化学結合性に対する指標となるかどうかを明らかにするために, 他の金属や非金属の結晶構造の周期系計算を行い, スピンドル構造の有無や固有値の縮退などの傾向を, 従来¹の結果と比較する.

周期境界条件が課された場合の $\tau_e^{Sk l}$ に特徴的な性質は、文献 [5] に示されているように、 $\tau_e^{Sk l(\vec{r})} = \tau_{e, \text{molecule-like}}^{Sk l}(\vec{r}) + \tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r})$ と、二種類の項の和で書くことが出来る点である。この二つの項はそれぞれ、ブロッホ関数 $\psi_{\vec{K}} = \exp(i\vec{K}(R) \cdot \vec{r}) u_{\vec{K}}(\vec{r})$ の $u_{\vec{K}}(\vec{r})$ を用い、

$$\tau_{e, \text{molecule-like}}^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m_e} \left(u_{\vec{K}}^\dagger(\vec{r}) \frac{\partial^2}{\partial x^k \partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) - \left(\frac{\partial}{\partial x^k} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + c.c. \right), \quad (3)$$

$$\tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m_e} \left(-2K^k(R)K^l(R)|u_{\vec{K}}(\vec{r})|^2 + 2iK^k(R)u_{\vec{K}}^\dagger(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x^k} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + 2ik^j(R)u_{\vec{K}}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + c.c. \right), \quad (4)$$

のように表す事が出来る。特に、 $\tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r})$ は、核から充分離れて $\vec{\nabla} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \rightarrow 0$ となる場所においては、負の固有値を与え、電子ストレステンソルの液体的な特徴に寄与するものである。本研究では、このようなことを数値的に確認し、物理的意味を考察する事も行う。

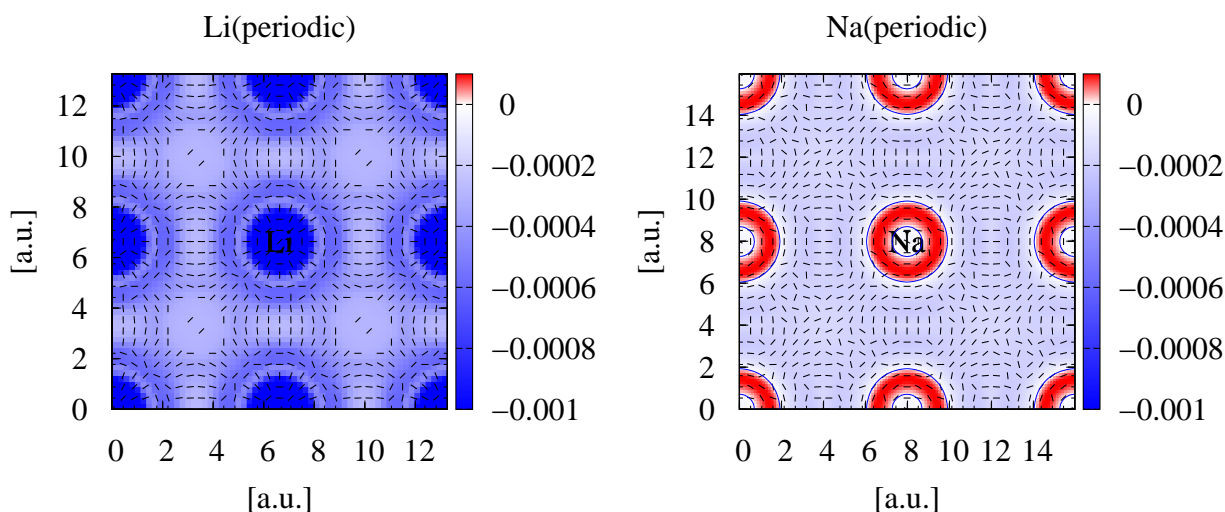


図 1 周期境界条件を課して計算した Li(左図) と Na(右図) の電子ストレステンソル密度の最大固有値と、それに対応する固有ベクトル。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys., **115**, 8 (2001).
- [2] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp.235-251.
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [4] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [5] A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, No. 1, 18 (2014).

2E17

Extended Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory

(MIT Chemistry) ○Takashi Tsuchimochi and Troy Van Voorhis

Introduction

An efficient yet accurate treatment of both dynamical and static electron correlation effects has been elusive in electronic structure theory. Single reference methods such as second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) and coupled-cluster singles and doubles have enjoyed their high accuracy in computed observables for non-degenerate systems, but it is well known that they cannot describe static correlation in degenerate systems. This failure is undoubtedly attributed by the reference wave function: Hartree-Fock (HF). A HF reference is qualitatively inadequate for (nearly-) degenerate systems where the true wave function is multi-determinantal in nature. Complete active space self-consistent field resolves this problem by treating all the configurations in an active space yielding a multi-reference state, and usually represents a good starting point when an appropriate active space is chosen. When the residual dynamical correlation is included through a perturbative correction (CASPT2) or configuration interaction (CI), it can achieve very accurate results both for the ground state and excited states. However, none of these are a black-box treatment, and their computational costs are very expensive. Especially, CASPT2 notoriously suffers from the intruder-state problem.

To tackle the aforementioned problem, spin-projected HF (PHF) has been recently revived by Scuseria as an alternative candidate for describing degenerate systems.[1] It handles the essential static correlation in a *black-box* manner. It was however shown to vastly underestimate dynamical correlation, which is necessary for quantitative accuracy. To capture the “residual” dynamical correlation in PHF, there has been extensive research along this line; among them are the non-orthogonal CI approach [2] and inclusion of DFT correlation.[3] In this talk, we will adopt MP2 to PHF in order to achieve a balanced description of both dynamical and static correlation effects. We will show that, with an appropriate perturbative correction, molecular potential energy curves and singlet-triplet splitting energies can be drastically improved over PHF.

Theory

In PHF, one uses a projected determinant as an ansatz, $\hat{P}|\Phi\rangle$, and finds a suitable set of orbitals, $\{\phi_i\}$, by minimizing the PHF energy:

$$E_{\text{PHF}} = \frac{\langle \Phi | \hat{P}^\dagger \hat{H} \hat{P} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P}^\dagger \hat{P} | \Phi \rangle} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} \hat{P} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle}.$$

Expanding the projected Schrödinger equation,

$$\hat{H} \hat{P} |\Psi\rangle = E \hat{P} |\Psi\rangle,$$

around the PHF wave function, we find the second order energy of extended MP2 (EMP2),

$$E_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \frac{\langle \Phi | (\hat{H} - E_{\text{PHF}}) \hat{P} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle}{\langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle}.$$

Each term could be straightforwardly evaluated by using generalized Wick's theorem but with an intractable computational scaling of $O(N^8)$. In the talk, we will show how this can be scaled down to $O(N^5)$.

Results

We have implemented PHF and EMP2 in our in-house quantum chemistry program package. EMP2 is tested against full-CI for the dissociation curves of the H_2 and FH molecules (Figures) as well as the singlet-triplet splitting energies (Tables), showing a promising performance compared to the conventional methods. We will also report the results on excited states.

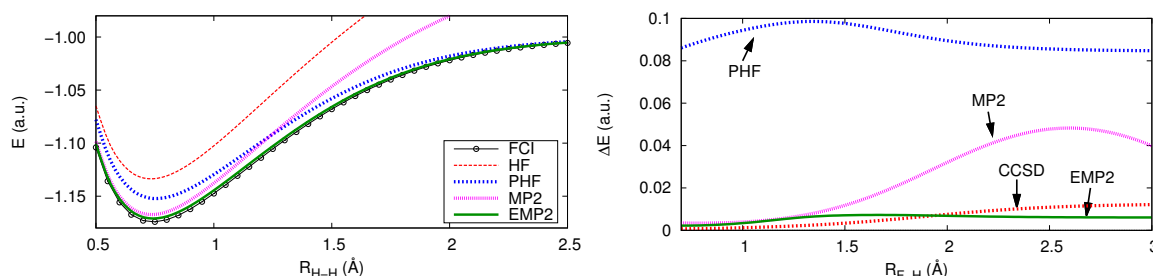


Figure: (Left) Potential energy curves of H_2 with cc-pV5Z. (Right) Energy errors from FCI for FH with 6-31G.

	PHF	EMP2	PHF + E_c^{DFT} [3]	MP2	CCSD	Expl.
C	23.1	30.1	31.1	44.8	35.7	29.0
O	39.2	46.3	41.0	66.6	55.9	45.3
Si	9.2	17.9	21.9	29.9	22.7	17.3
MAE	6.7	0.9	3.7	16.6	7.6	

	PHF	EMP2	MP2	CCSD	FCI
NH	49.6	45.5	58.1	50.9	45.5
OH^-	62.6	58.1	74.8	64.5	58.3
O_2	36.0	28.8	30.8	32.7	25.5
NF	47.9	40.2	50.7	48.5	40.9
MAE	6.4	1.1	11.0	6.6	

Table: (Top) Singlet-triplet splitting energies for atoms with cc-pVTZ (kcal/mol). (Bottom) Diatomic molecules with 6-31G (kcal/mol).

Acknowledgments

We are grateful to Gus Scuseria for fruitful discussions. This work was supported by NSF (CHE-1058219).

- [1] C. A. Jiménez-Hoyoz, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **136**, 164109 (2012).
 [2] R. Rodríguez-Guzmán, C. A. Jiménez-Hoyoz, R. Schutski, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **87**, 235129 (2013).
 [3] A. J. Garza, C. A. Jiménez-Hoyoz, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **138**, 134102 (2013); A. J. Garza, C. A. Jiménez-Hoyoz, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **140**, 244102 (2014).

Thermoelectric properties of molecular junctions

Marius Buerkle^A, Yoshihiro Asai^A

Nanosystem Research Institute (NRI), AIST Tsukuba^A

Here we study the thermoelectric transport properties of single molecule devices. Using density functional theory (DFT) combined with nonequilibrium greens function (NEGF) technique we study the thermoelectric transport properties of molecular junction, namely paracyclophane based single molecule devices. We included the electronic as well as the phononic degree of freedom consistently in the frame work of our DFT+NEGF approach [1,2]. Eventually this enables us to calculate all thermoelectric transport coefficients that is the conductance G , the thermopower S and the thermal conductance $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$, with electronic κ_{el} and phononic κ_{ph} contribution, from first principles. Density functional theory derived phonon and in general total energy properties are often in very good agreement with experimental results, on the other hand although that DFT is able to capture important trends and chemical properties DFT usually leads to a large overestimation of the electric conductance of semi-conduction systems. This is related to the self-interaction error and missing long-range correlation in approximate DFT schemes. Therefore we include an approximate self-energy correction based on the DFT+ Σ approach to correct both shortcomings [3]. Despite being computationally very cheap the DFT+ Σ approach usually yields accurate molecular conductance especially for weakly coupled systems.

In this work we apply our methodology to paracyclophane based single molecule junctions. Paracyclophane molecules are stacked benzol units hold together by alkene side chains. We investigate the length dependence of the transport and find an exponential decrease of the conductance and a linear increase of the thermopower with increasing molecular length. Whereas the calculated decay constant is in very good agreement with the experimentally determined one. To tailor the electronic contribution to the thermoelectric transport coefficients we functionalize the molecule by replacing two hydrogen atoms in pseudo-para position by either electron donating (NH_2 and OH) or electron withdrawing (NO_2 and COCF_3) side groups. We find that the sign of the thermopower is related to the Hammett constant,

namely NH_2 and OH give rise to positive thermopower and NO_2 and COCF_3 to negative thermopower respectively. Additionally also the absolute value of the thermopower is largely increase as compared to the unsubstituted paracyclophane. This leads to a considerable enhancement of the power factor and respectively also to an increase of the electronic contribution to the figure of merit $Z_e T$. However including the phononic contribution to the heat current which is found to be at least one order of magnitude larger than the electronic contribution the overall ZT is suppressed strongly. Nevertheless we could demonstrate for a set of commercially readily available molecules that it is possible to chemically tune the transport characteristics.

Additionally to the ballistic transport properties we extend our transport approach also into nonlinear regime. Here especially anharmonic phonon-phonon scattering is expected to have a large influence onto the phonon thermal conductance. Therefore we include the effect of cubic and quartic anharmonicities at the level of first order self-consistent born approximation into our NEGF scheme. Both the cubic and quartic anharmonic force constants are obtained within DFT. As a first test study we apply this to 1D systems which show a large suppression of the thermal current at room temperature.

- [1] *Cluster-based density-functional approach to quantum transport through molecular and atomic contacts*, F. Pauly, J.K. Viljas, U. Huniar, M. Häfner, S. Wohlthat, M. Buerkle, J.C. Cuevas, G. Schön, *New J. Phys.* **10**, 125019 (2008)
- [2] *Phonon transport from first-principle*, M. Buerkle and Y. Asai, in preparation
- [3] *Heat dissipation and its relation to thermopower in single-molecule junctions*, L.A. Zotti, M. Buerkle, F. Pauly, W. Lee, K. Kim, W. Jeong, Y. Asai, P. Reddy, and J.C. Cuevas, *New J. Phys.* **16**, 015004 (2014).

強レーザー場中の多電子ダイナミクス: TD-CASSCF 法の実装. I. 原子

(東京大学) ◦ 佐藤 健、石川 顕一

Multielectron dynamics in intense laser fields: Implementation of TD-CASSCF method for Atoms

(University of Tokyo) ◦ Takeshi Sato, Kenichi L. Ishikawa

超短パルス高強度光源を用いて、電子の運動を電子固有の時間スケールで直接観測・操作するアト秒技術が急速に発展している [1]。とくに近年、実験の精密化に伴い、有効一電子描像を超える多電子ダイナミクスや電子相関の効果に関心が集まっている。高強度レーザーと物質の相互作用が引き起こす非線形・非摂動論的現象には、トンネル電離、高次高調波発生、超閾電離、非逐次二重電離などがある。これらの現象は時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) によって厳密に記述されるが、TDSE の多電子系への適用は極めて困難である。TDSE と一電子モデルの間のギャップを埋める、近似的な多電子波動関数理論が必要である。

最も簡単な多電子理論は時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法である。また多電子系の厳密理論である Multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法が提案されている [2, 3]。MCTDHF 法は、与えられた数の時間依存一電子基底 (軌道) を用いた厳密解を与える。例えば、8 電子系の TDHF 法および MCTDHF 法による全波動関数は次のように表記できる：

$$\Psi_{\text{TDHF}} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2, \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{MCTDHF}} = (\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n)^8. \quad (2)$$

ここで式 (1) は 8 電子系の閉殻行列式波動関数をシンボリックに表しており、式 (2) は n 個の軌道で張られる空間における厳密な波動関数を意味する。MCTDHF 法は多電子基底展開係数と軌道の形状を時間依存変分原理に基づいて最適化する方法である。TDHF 法の閉殻波動関数ではトンネル電離に伴う閉殻電子構造の破れを記述できない。一方、MCTDHF 法は計算コストが電子数に対して指数関数的に増大するため大きな系への適用は不可能である。

例えば、多電子原子・分子に高強度 ($> 10^{14}$ W/cm²)・長波長 (~ 800 nm) レーザーパルスを照射したとき、強く束縛されたコア電子はほとんど電離せず、弱く束縛された価電子のみトンネル電離を起こすと考えられる。電離しないコア電子には式 (1) の閉殻構造で妥当な第一近似が得られると期待できる。一方顕著に電離する電子を記述するためには、閉殻構造の破れに伴う強相関 (エンタングルメント) を記述できる自由度が必要である。この状況を記述するのに大変適した近似が、CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent-Field) 法 [4] である。その波動関数は物理的状況と求める計算精度に応じて次のように柔軟な構造をとることができる：

$$\Psi_{\text{CASSCF}(2,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 (\phi_4 \phi_5 \cdots \phi_n)^2, \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(4,n)} = \phi_1^2 \phi_2^2 (\phi_3 \phi_4 \cdots \phi_n)^4, \quad (4)$$

$$\Psi_{\text{CASSCF}(6,n)} = \phi_1^2 (\phi_2 \phi_3 \cdots \phi_n)^6. \quad (5)$$

私達は、式 (3-5) のように二重占有を強制するコア軌道と完全相関させるアクティブ軌道の概念を導入し、時間依存変分原理に基づいて TD-CASSCF 法を定式化し [5]、さらにより柔軟な TD-ORMAS (Time-Dependent Occupation Restricted Multiple Active Space) 法を提案した [6]。

現在まで、計算コード開発は全て一次元モデルハミルトニアンに対して行ってきた。しかし、実験を再現したり、説明したり、新しい現象を予言したりするためには、三次元の第一原理ハミルトニアンに対する実装が必要である。これを実時間・実空間で実現するためには、コア領域の波動関数を精度よく記述するために十分きめ細かく、しかも電離電子波束を十分遠方までサポートする広い空間領域でグリッド離散化する必要がある。これは一般的な多原子分子では高度に挑戦的な課題であり、本研究の次のステップとする。一方、原子や二原子分子では現在の並列計算機環境のもとで達成可能な段階にあり、多くの興味ある実験も原子や直線型分子に対して行われている。本研究の目的は、TD-CASSCF 法をはじめとする多電子理論の原子のための実装である。

断熱近似下の原子の量子力学的記述に適した座標は極座標である。よく用いられるのは球面調和関数 $\{Y_{lm}\}$ による展開： $\chi_{klm}(\mathbf{r}) = \zeta_k(r)/r \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$ で、動径関数 $\zeta_k(r)$ は有限要素-離散値表現 (FEDVR) 基底で展開するのが最も効率的である。しかし本研究では動径方向、角度方向ともに DVR で離散化した直積基底を試みる。すなわち

$$\chi_{k\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{\zeta_k(r)}{r} \cdot \Gamma_\gamma(\Omega), \quad \Gamma_\gamma(\Omega) = \sqrt{w_\gamma} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\Omega_\gamma) Y_{lm}(\Omega). \quad (6)$$

球面上の求積には二次元 (極方向は拡張 Legendre DVR、方位角方向は等間隔 DVR) または一次元の Lebedev DVR を用いる。直積 DVR 基底の最大の長所は位置演算子 (の関数) が完全に対角的になることである。とくに、基底関数間の二電子反撥積分が 2 インデックスの量に帰着し： $g_{k_1\gamma_1 k_2\gamma_2 k_3\gamma_3 k_4\gamma_4} = \delta_{k_1 k_2} \delta_{k_3 k_4} \delta_{\gamma_1 \gamma_2} \delta_{\gamma_3 \gamma_4} \bar{g}_{k_1\gamma_1, k_3\gamma_3} \bar{g}_{k_1\gamma_1, k_3\gamma_3}$ は Poisson 方程式を解いて求めることができる。この特徴を活かして高効率な分散メモリ型並列計算コードを作成する。発表では実装の進捗状況と応用計算例を報告する。

参考文献

- [1] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 163 (2009).
- [2] J. Caillat, *et al*, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [4] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
- [5] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [6] T. Sato and K. L. Ishikawa, in preparation.