4P127

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

（[1] 九大院理，[2] 京大福井セ）○井上 頌基 [1]，鈴木 聡 [2]，渡邉 祥弘 [1]，中野 晴之 [1]

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

([1]Kyushu Univ. [2]FIFC, Kyoto Univ.) ○[1]Nobuki Inoue, [2]Satoshi Suzuki, [1]Yoshihiro Watanabe, and [1]Haruyuki Nakano

［序］相対論的 2 成分法は 4 成分法と比べて計算コストの面で有利であり，より高精度な手法を求めて様々な方法が提案されている．しかしながら，それぞれの 2 成分法がどの程度の精度を有するかについて同一の条件下で比較した例は少ない．我々はこれまでの研究で，1 電子および 2 電子系の全エネルギーを対象として各 2 成分法の相対的な精度を明らかにしてきた[1]．今回は，より一般的かつ詳細な解析を行う．具体的には 1. 各 2 成分法の導出の出発点となる Elimination of Small Component（ESC）方程式の違い，2. 多電子系における計算とスピン軌道相互作用，3. ゲージ不変性の 3 つについて調査した結果について述べ，2 成分法の近似精度について総括する．

［計算およびその結果］

1．基礎となる ESC 方程式の形式の違い

Dirac 方程式から小成分を消去して得られる 2 成分の方程式（ESC 方程式）として 2 成分法の定式化に用いられているものは以下の 4 つの形が存在する．ただし，ϕ^D は Dirac 方程式の大成分，Ψ^{FW} は Dirac スピノールを Foldy-Wouthuysen 変換して得られる 2 成分スピノールを表す．

$$H^{ESC} = V + \boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\frac{c^2}{2c^2-(V-E)}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}$$

$$\tilde{H} = c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}X + X^{\dagger}c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p} - 2c^2X^{\dagger}X + V + X^{\dagger}VX$$

$$O = \frac{1}{\sqrt{1+X^{\dagger}X}} \qquad X = \frac{c}{2c^2-(V-E)}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}$$

・非規格化形　$H^{ESC}\phi^D = E\phi^D$

・規格化形①　$\left(O\tilde{H}O\right)\Psi^{FW} = E\Psi^{FW}$

・規格化形②　$\tilde{H}\phi^D = EO^{-2}\phi^D$

・規格化形③　$\left(O^{-1}H^{ESC}O\right)\Psi^{FW} = E\Psi^{FW}$

ZORA 法[3]は非規格化形に，Douglas-Kroll 法[7]と IOTC 法[8]は規格化形①に，IORA 法[4]と NESC 法[5]は規格化形②に，RESC 法[6]は規格化形③に基づく．Breit-Pauli 近似[2]は規格化形①と規格化形③のいずれからも導出可能である．このうち，非規格化形は規格化されていないこと自体が誤差の要因となる．また規格化形③はハミルトニアンがエルミートにならないことが問題となる．残る規格化形①と規格化形②ではどちらが 2 成分法の導出に用いる基礎となる式としてより優れているか自明ではない．

そこで，規格化形①と規格化形②の比較を行うために，規格化形②に対応する 1 電子積分について厳密に 2 成分に変換できる方法として NESC-X2C 法を定式化した．この方法は，NESC 法の大成分と小成分の関係を非線形方程式を解くことで厳密に決定する．一方，規格化形①に対応する同様な方法は IOTC 法である．また，IORA 法は規格化形②に基づくが，IORA 法と同様の近似を規格化形①に基づいて定式化した Improved‐IORA(IIORA)法を新たに定式化した．これらの NESC-X2C 法と IOTC 法，および IORA 法と IIORA 法の誤差の差異から，規格化形②と規格化形①の比較を行うことができる．

【計算】ヘリウム様イオン(Z=100)の Hartree-Fock 計算を 4 成分法，IOTC/NR，IOTC/IOTC，NESC-X2C/NR，NESC-X2C/NESC-X2C，IORA/NR，IIORA/NR で行った．なお，“(1 電子ハミルトニアンの変換方法) / (2 電子ハミルトニアンの変換方法)”の形で表した．NR は非相対論を表す．基底関数は文献[9]からとった．

【結果】Table.1 にヘリウム様イオン(Z=100)の全エネルギーの計算結果を示す．IOTC/IOTC と NESC-X2C/NESC-X2C の結果に差がないことから，2 電子ハミルトニアンまで変換すれば誤差は 1 電子ハミルトニアンのみから変換を決定したことに起因する誤差に限定され，規格化形①と規格化形②のいずれに基づくかによらないことが分かる．一方，IOTC/NR と NESC-X2C/NR の 4 成分法との誤差の絶対値を比較すると NESC-X2C/NR の方が倍以上大きい．また，IORA/NR と IIORA/NR の比較では IIORA/NR の方がより 4 成分法の値に近い．これらの事実より，2 電子ハミルトニアンを非相対論近似する場合には規格化形①に基づいて定式化することが最良であることが明らかになった．

Table.1　ヘリウム様イオン(Z=100)の全エネルギー(a.u.)

4-comp.	-11796.8563
IOTC/NR	-11786.4871
IOTC/IOTC	-11796.8598
NESC-X2C/NR	-11820.4986
NESC-X2C/NESC-X2C	-11796.8598
IORA/NR	-12022.3090
IIORA/NR	-11993.4333

2. 希ガス原子における結果とスピン軌道相互作用

希ガス原子について各 2 成分法及び 4 成分法による Hartree-Fock 計算をおこない，全エネルギーと軌道エネルギーを求めた．計算の詳細および結果は当日報告する．

3.（スカラー）ゲージ不変性

ゲージ変換

$$A_\mu(x) \mapsto A'_\mu(x) = A_\mu(x) - \partial_\mu u(x)$$

に対する不変性は現代物理学における重要な要請の一つである．4 成分法(Dirac 方程式)は当然これをみたしているが，2 成分法がこれをみたしているかは自明ではない．今回はゲージ変換のスカラー関数が定数 Λ を係数とする時間変数の 1 次関数になっているという場合(以下これをスカラーゲージ不変性とよぶ．)

$$u(x) = -\Lambda x^0$$

を考え，各 2 成分法がゲージ不変であるための必要条件をみたしているかについて調査した．

まず, ZORA 法については文献[3]にスカラーゲージ不変ではないことが述べられている. 一方, RESC，DK1，DK2，DK3，そして IOTC に関しては式からスカラーゲージ不変であることを示すことができた．例として DK1 の場合を示すと，ゲージ変換を施したハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=\Lambda} &= T_R + E_1 + \Lambda AA + \Lambda ARp^2RA \\ &= \left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=0} + \Lambda\left\{\frac{E_p + c^2}{2E_p}\left(1 + \frac{c^2p^2}{\left(E_p + c^2\right)^2}\right)\right\} \\ &= \left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=0} + \Lambda\end{aligned}$$

と変形でき，スカラーゲージ不変である．IORA 法に関しては式からスカラーゲージ不変性であるか否かを示すことは出来なかった．

【計算】Z=100 の水素様イオンについて各 2 成分法による Hartree-Fock 計算をおこない，(Λ=0,−10,−100,−500,−1000)におけるエネルギー $E(\Lambda)$ を求めた．基底関数は文献[9]のヘリウム様イオンのものを用いた．

【結果】結果を Fig.1 に示す．横軸がゲージシフト Λ であり，縦軸がゲージ不変性の破れを示す量である．ZORA と IORA はゲージ不変ではないことが数値的に示されている．

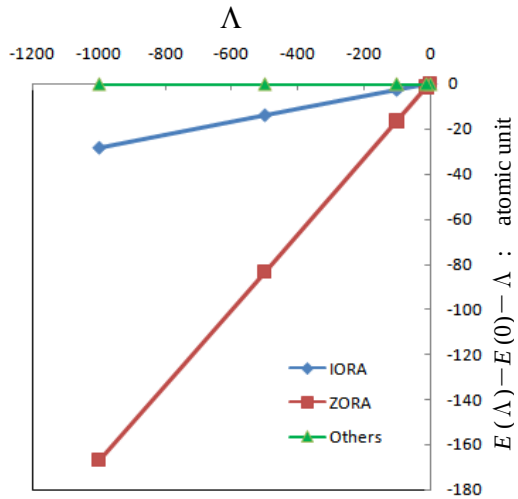

Fig.1　スカラーゲージ変換をおこなったときの全エネルギーに関するゲージ不変性の破れ (Others = RESC,DK1,DK2,DK3 and IOTC)

[1] 第 7 回分子科学討論会 **4E04**　[2] Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1957.　[3] E.van Lenthe, E.J.Baerends, and J.G.Snijders, J. Chem. Phys. **101**, 9783 (1994)　[4] K. G. Dyall and E. van Lenthe, J. Chem. Phys.**111**, 1366 (1999)　[5] K. G. Dyall, J. Comput. Chem. **23**, 786 (2002)　[6] T. Nakajima and K. Hirao. Chem. Phys. Lett.,**302**,383-391 (1999)　[7] T. Nakajima and K. Hirao. Chem. Phys. Lett. **329** 511-516 (2000)　[8] M. Barysz and A. J. Sadlej, J. Chem. Phys. **116**, 2696 (2002)　[9] J.Seino and M.Hada. Chem. Phys. Lett., **461**, 327-331 (2008)