

擬縮退摂動論に基づく相対論的2成分法の定式化

¹九大院理, ²産総研 CD-FMat, ³琉大・理

○金丸恒大¹, 井上頌基², 東雅大³, 渡邊祥弘¹, 中野晴之¹

Relativistic 2 component method by quasi-degenerate perturbation theory

○Kodai Kanemaru¹, Nobuki Inoue², Masahiro Higashi³, Yoshihiro Watanabe¹,
Haruyuki Nakano¹

¹ Kyushu Univ, ² AIST CD-FMat, ³ Univ. of the Ryukyus

【Abstract】 Douglas-Kroll method is one of the relativistic two component methods. In 2009, a new DK formulation was proposed by Peng to reduce computational cost, which is equivalent to the Kirtman-Certain-Hirchfelder perturbation theory, a version of quasi-degenerate perturbation theory (QDPT). Thus, some sorts of the DK methods are reformulated in the QDPT framework. In the present study, we reformulate the relativistic two component methods using QDPT, and examine the applicability to one and many electron systems. In one electron system, the energy converges to infinite order two component (IOTC) method, but convergence behavior slightly depends on the PT types. In many electron systems, Rayleigh-Schrödinger PT converges to IOTC, while KCH does not converge to IOTC due to picture-change error of two electrons operator.

【序】 Douglas-Kroll 法は相対論的 2 成分法の一つで、4 成分ハミルトニアンをユニタリ変換によって電子状態と陽電子状態を分離する方法である。

$$\cdots U_1 U_0 h_D U_0^\dagger U_1^\dagger \cdots = \begin{pmatrix} H_{LL} & 0 \\ 0 & H_{SS} \end{pmatrix}$$

ここで h_D は Dirac ハミルトニアン、 U_n はユニタリ変換、 H_{LL} 、 H_{SS} はそれぞれ電子状態、陽電子状態に関する行列要素である。 U_0 は自由粒子 Foldy-Woouthoysen (FW) 変換と呼ばれ Dirac ハミルトニアンの自由粒子部分を対角化する変換として一意的に与えられる。それ以降のユニタリ変換は一意的に定まらず、これまでに平方根型^[1] $U = \sqrt{1 - WW^\dagger} - W$ や指数型^[2] $U = \exp(W)$ などが提案されてきた。近年、Peng らは高次 DK 法の計算コストの削減のため中間演算子に基づく定式化を行った^[3]。この定式化は擬縮退摂動論(QDPT)の一つである Kirtman-Certain-Hirchfelder (KCH) 摂動法と等価である。QDPT では一般の摂動論と同様にハミルトニアンを非摂動項 H_0 と摂動項 V に分割する。さらに固有関数を求めたい状態を含めたモデル空間と補空間に分割し、相似変換によってハミルトニアンをブロック対角化する。

$$W(H_0 + V)W^\dagger = \begin{pmatrix} H_{PP} & 0 \\ 0 & H_{QQ} \end{pmatrix}$$

QDPT と DK 法はブロック対角化によって二つの空間を分離するといった類似点がある。そこで本研究では DK 法を QDPT として定式化を行い、一電子系および多電子系について調査した。

【方法 (実験・理論)】 本研究では自由粒子 FW 変換を施した 1 電子 Dirac ハミルトニアンのうち運動エネルギーを非摂動部分、1 電子ポテンシャルを摂動部分とした。また QDPT におけるモデル空間として電子状態を採用した。QDPT のブロック対角化演算子 W は正準 van Vleck 型 ($W = \exp(G)$)、KCH 型 ($WW^\dagger = 1$)、Rayleigh-Schrödinger 型 ($\text{diag}(W) = 1$) を用いた。原子番号 $Z=20, 40, 60, 80, 100, 120$ の水素様原子および、AuH 分子についてハートリー・フォック計算を行い、無限次 2 成分法 (IOTC) と比較した。基底関数は水素様原子に対して Mali の even tempered な 50 個の S 軌道を用い、Au、H

についてはそれぞれ縮約を解いた Dyall TZP、cc-pVTZ を用いた。2 電子演算子は非相対論的なクーロン演算子、原子核モデルとして点電荷モデルを用いた。

【結果・考察】 Hg^{79+} の結果を Fig 1. に示す。QDPT は相似変換の取り方によらず IOTC と同じエネルギーに収束した。KCH が他と比べてわずかに収束が速いことが分かった。

次に各水素様原子における 6 次 DK と QDPT の IOTC からのずれを比較した (Tab 1.)。各摂動論同士の差は DK 同士の差に比べて大きく、KCH は摂動論の中では DK 法に近い値であることが分かった。これは、KCH が Peng らの定式化した DK 法と同じものであることを示している。原子番号が大きくなると Van Vleck (VV) 型と Rayleigh-Schrödinger (RS) 型は DK 法と比べて IOTC からのずれが大きくなることが分かった。

多電子系では RS は IOTC と同じエネルギーに収束したが KCH は異なる値へ収束した。これは 2 電子演算子の Picture-change error の影響と考えられ、収束先は相似変換によって異なることを示している。RS の場合 IOTC と基礎方程式が同じであるため RS のエネルギーは IOTC へ収束したと考えられる。多電子系についての詳細は当日発表する予定である。

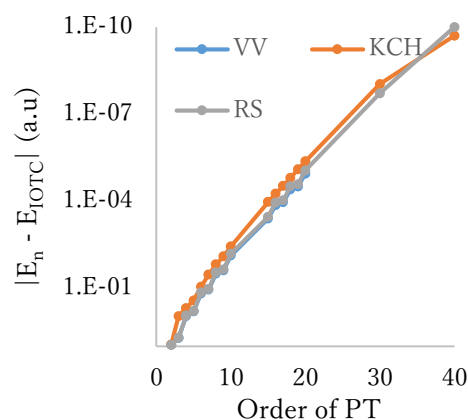


Figure 1. Energy difference between PT and IOTC for Hg^{79+} . E_n is energy of n^{th} PT.

Method	Z=20	Z=80	Z=100	Z=120
IOTC	-201.07652	-3532.19213	-5939.19514	-9710.71531
DK6				
sqrt	0.00000	0.08662	0.86517	6.87878
opt	0.00000	0.09076	0.87879	7.02996
exp	0.00000	0.09092	0.88067	7.05083
PT				
VV	0.00000	0.15199	1.56993	13.94634
KCH	0.00000	0.08961	0.86517	6.87878
RS	0.00000	0.14142	1.50010	13.84922

Table 1. Energy difference (in atomic unit) between IOTC and 6th order DK^[4] and PT.

Z is nuclear charge

【参考文献】

- [1] M. Douglas and N. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [2] T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **113** 7786 (2000)
- [3] D. Peng and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **130**, 044102 (2009)
- [4] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **120**, 7307 (2004)