

Monte Carlo correction CI法の励起状態と擬縮退電子状態への応用

北大・触媒研

○大塚勇起

Application of Monte Carlo correction CI method to excited states and quasi-degenerate electronic states

○Yuhki Ohtsuka

Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The Monte Carlo correction configuration interaction (MCCCI or MC3I) method was developed for the potential energy surfaces of quasi-degenerate and excited states. Slater determinants are generated by sampling the first-order corrections to the target-state wave functions using the quantum Monte Carlo method in determinant space. The wave function is improved at each iteration by generating new determinants and applying a pruning step as in the Monte Carlo (MC) CI method. Compared to the random generation in the MCCCI calculations, the number of iterations before convergence is significantly reduced. Regarding the potential energy curves (PECs) of the ground and excited states of small molecules, the non-parallelity errors were sufficiently small. In this study, we applied MC3I and MC3IPT to the PECs of CH for excited states and the PEC of Cr₂ for the ground state.

【序】 電子配置をモンテカルロ法によってサンプリングする Monte Carlo CI (MCCI) 法 [1]は、広い活性空間から重要な電子配置(スレーター行列式)を選択できるため、あらゆる電子状態に応用可能である。しかしながら、電子配置をランダムに選択するため、波動関数の収束が遅い。我々は、配置空間の量子モンテカルロ法[2, 3]のアルゴリズムを使用して、波動関数の1次補正をサンプリングすることによって、より高速に重要な電子配置を選択する方法を提案した(Monte Carlo correction CI (MC3I) 法) [4]。

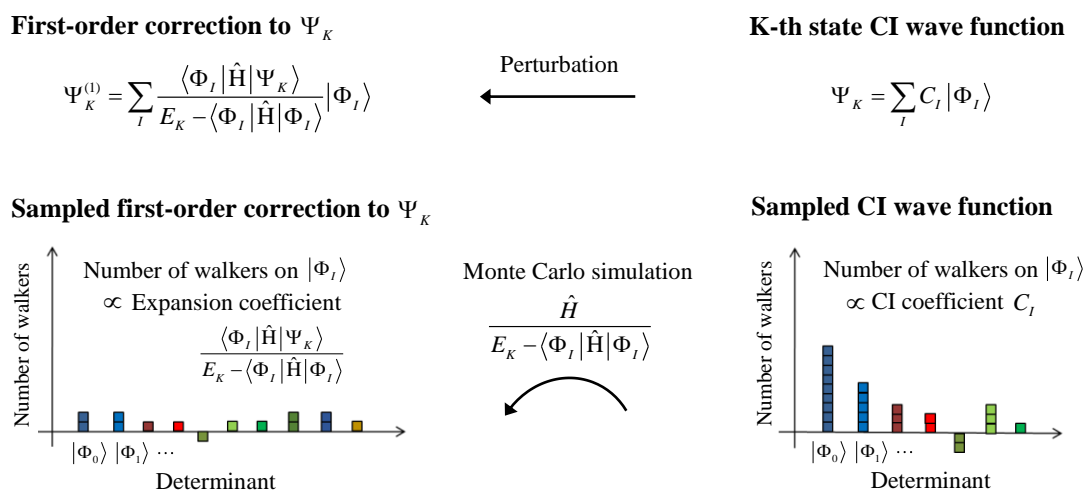


Fig. 1. Relation between the sampled CI wave function and sampled first-order corrections to CI wave function.

【方法 (理論)】 MCCI 法では、現在の波動関数と相互作用する行列式の中から、ランダムに選択したものを追加することによって CI 空間を拡張する。拡張された空間の中で、ハミルトニアン行列を対角化し、閾値 c_{\min} よりも小さな CI 係数を持つ行列式を取り除く。この操作を繰り返すことによって、波動関数を改善していく。MC3I 法では、新しい行列式をランダムではなく、Fig. 1 のように、First-order correction をサンプリングすることによって選択する。First-order correction の中で、大きな展開係数を持つ重要な行列式がより多く選択されるため、波動関数の収束が高速化される。また、MC3I 波動関数を参照関数として Epstein-Nesbet 摂動によって動的相関を考慮し、少ない計算労力で計算精度を向上させることができる理論 (MC3IPT) の開発も行った。

【結果・考察】 Fig. 2 に、MC3IPT 法による CH 分子の $^2\Pi$ Rydberg 状態のポテンシャルカーブ (PEC) を示す。基底関数は MRD-CI 計算 [5] と同じものを使用し、5 電子 145 軌道の計算である。MRD-CI と MC3IPT の PEC の形状は、avoided crossing も含めてほぼ一致した。MRD-CI では、9 $^2\Pi$ 状態までしか計算していないが、MC3I と MC3IPT 計算では、30 個の Π 状態を計算し、その中で 17 個の $^2\Pi$ 状態の PEC が得られた (他は $^4\Pi$ と $^6\Pi$)。高い励起状態の主配置は、初期波動関数に含まれないものもあるが、波動関数を繰り返し改善する中で、自動的に生成し選択することが可能である。Fig. 3 に、MC3I と MC3IPT 法による Cr_2 の PEC を示す。基底関数は、cc-pVTZ を使用し、12 電子 118 軌道の計算である。係数の閾値を小さくすることと、摂動を加えることによって、エネルギーと PEC の形状を系統的に改善することが可能である。

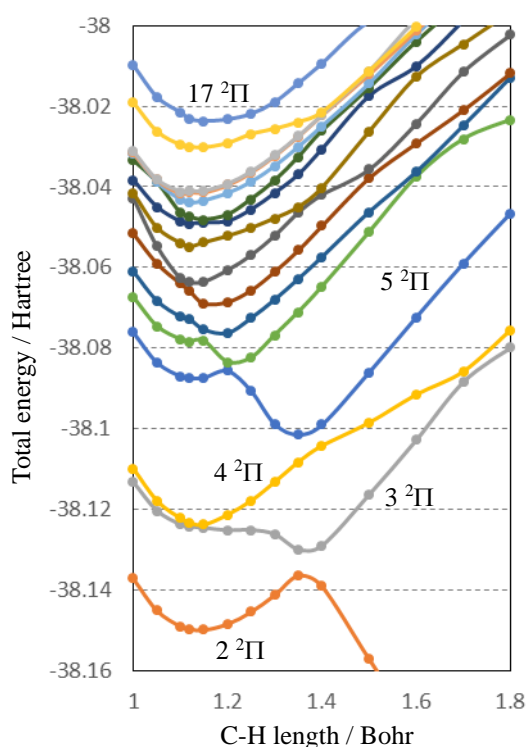


Fig. 2. MC3IPT PECs of CH for $^2\Pi$ states.

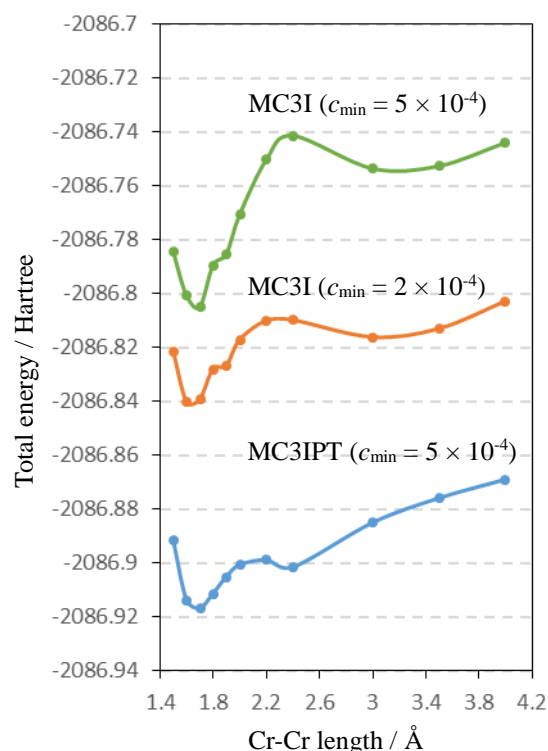


Fig. 3. MC3I and MC3IPT PECs of Cr_2

【参考文献】

- [1] J. C. Greer, *J. Chem. Phys.* **103**, 1821 (1995).
- [2] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 431 (2008).
- [3] G. H. Booth, A. J. W. Thom and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **131**, 054106 (2009).
- [4] Y. Ohtsuka and J. Hasegawa, *J. Chem. Phys.* **147**, 034102 (2017).
- [5] G. J. Vázquez, J. M. Amero, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, and H. Lefebvre-Brion, *J. Chem. Phys.* **126**, 164302 (2007).