

1D05 相対論的多配置摂動法 GMC - QDPT の開発

(九大院理) 宮島 慎、渡辺 祥弘、中野 晴之

【序】重い原子を含む系を記述するためには、電子相関効果と相対論効果のいずれも精度よく取り入れることが重要である。これまでに、相対論的 CI(配置間相互作用)法や相対論的 Coupled Cluster 法、また Dirac-Kohn-Sham 法など、さまざまな相対論的電子状態理論が開発されてきている。しかし、4成分波動関数に対する MR-PT(multi-reference - perturbation theory)は少なく、特に多状態型の MR-PT はこれまでに開発されていない。

我々はこれまでに、電子相関理論として一般的多配置関数を参照とする多参照多状態型摂動論 GMC-QDPT (general multiconfiguration reference quasidegenerate perturbation theory) [1]を、相対論的理論としては相対論的フローズンコア近似法、および、その上の CI 法[2]を開発してきた。今回はこれらを結びつけ、4成分型で no-virtual-pair 近似下の Dirac-Coulomb ハミルトニアンに対して適用した相対論的多配置摂動法 GMC-QDPT を開発した。GMC-QDPT はあらゆる多配置参照関数に対して適用可能であり、CAS(complete active space)と比較しても小さなコストで計算できることから、非相対論に比べ演算量が多くなる相対論では特に有効と考えられる。また、励起状態の計算に用いることができる点でも重要である。

【方法】No-virtual-pair 近似により陽電子部分を除いた Dirac-Coulomb ハミルトニアン (さらに、相対論的フローズンコア近似を施したもの) は第 2 量子化の形式で

$$H_{DC}^+ = \sum_{pq} f_{pq} \{p^+ q\} + (1/4) \sum_{pqrs} (pq || rs) \{p^+ r^+ sq\} + E_{core}$$

と書かれ、積分の内容を除き非相対論的ハミルトニアンと一致する。それゆえ、形式論においては、MC-QDPT の形式論がそのまま適用される。以下は、2 次の有効ハミルトニアンである。

$$H_{eff}^{(0-2)} = E_{\alpha}^{MC-CI} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq Ref} \left[\frac{\langle I | H_{DC}^+ | I \rangle \langle I | H_{DC}^+ | \beta \rangle}{E_{\alpha}^{(0)} - E_I^{(0)}} + (\leftrightarrow \beta) \right]$$

一方、計算機上への実装においては、複素数分子積分 $f_{pq}, (pq || rs)$ 、および、 α, β の string 積でない行列式、行列式間カップリング係数について新たな取り扱いを要した。

【結果と考察】テスト計算を、二原子分子 I_2 、 Sb_2 のポテンシャルエネルギー曲線、 CH_3I 分子の励起エネルギー等について行った。

図 1 は、 I_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線であり、平衡核間距離でのエネルギー値を基準に置いている。上から DHF, MP2, GMC-PT2, MC-CI(参照空間での CI) のグラフである。基底関数は Dyal の TVZ 基底を用いた。また、active 空間は full valence 空間での CI 関数を基に $|C_I| > 10^{-4}$ の配置を選択した空間 MC(10,12) である。表 1 は I_2 分子の分光定数である。GMC-PT(10,12) で平衡核間距離 $r_e = 2.70 \text{ \AA}$ 、調和振動波数 $\omega_e = 205 \text{ cm}^{-1}$ 、解離エネルギー $D_e = 1.39 \text{ eV}$ であり、MC-CI(10,12) よりも実験値に近い高精度の結果が得られた。

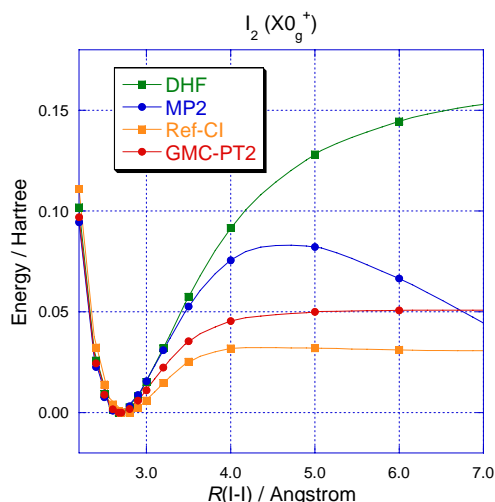


図1 I₂のポテンシャルエネルギー曲線

表1 分光定数 I₂ (X0_g⁺)

| | $r_e / \text{\AA}$ | ν_e / cm^{-1} | D_e / eV |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| DHF | 2.69 | 221 | - |
| MP2 | 2.67 | 211 | - |
| MC-CI (10,12) | 2.75 | 168 | 0.83 |
| GMC-PT (10,12) | 2.70 | 205 | 1.39 |
| DC/FSCCSD | 2.69 | 214 | 1.47 |
| Expl. | 2.67 | 214.5 | 1.56 |

表2はCH₃Iの垂直励起エネルギーについてMC-CIとGMC-QDPTで計算した値である。active空間は、(3,5)の一電子励起配置(親配置)から(12,20)で二電子励起させたSD、同じく親配置から(12,24)、(12,36)で一電子励起させたS1、S2の三種類を考え、それぞれの空間についてMC-CIとGMC-QDPTで計算をした。GMC-QDPTではさらに展開係数 $|C_i| > 10^{-4}$ の配置を選択している。1E, 2E, 1A₂状態は実験値がなく精度についての単純な比較はできないが、2A₁, 3E状態については実験値が得られている。2A₁状態に関してMC-CIは5.13~5.56eV、GMC-QDPTでは4.67~4.71eV、実験値4.75eVであり、3E状態に関してはMC-CIで5.50~5.93eV、GMC-QDPTでは5.03~5.06eV、実験値5.17eVであった。どちらの状態でもGMC-QDPTがMC-CI

よりも実験値に近く高い精度を示している。またGMC-QDPTは、active空間のとり方をSD, S1, S2と変化させたときの数値の変化がMC-CIより小さく、active空間の変化に対して安定な挙動を示すと言える。寄与の大きい配置を取り込むことで高精度が得られ、寄与の小さい高励起配置を除くことで安定性が得られていると考えられる。

表2 CH₃Iの垂直励起エネルギー(eV)

| State | MC-CI (SD) | GMC-QDPT | MC-CI (S1) | GMC-QDPT | MC-CI (S2) | GMC-QDPT | SO-MCQDPT | Exp. |
|-----------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|-----------|------|
| 1E | 4.87 | 4.09 | 4.73 | 4.06 | 4.45 | 4.07 | 4.16 | - |
| 2E | 5.06 | 4.26 | 4.92 | 4.23 | 4.63 | 4.23 | 4.30 | - |
| 1A ₂ | 5.47 | 4.65 | 5.33 | 4.62 | 5.02 | 4.63 | 4.65 | - |
| 2A ₁ | 5.56 | 4.71 | 5.44 | 4.67 | 5.13 | 4.68 | 4.69 | 4.75 |
| 3E | 5.93 | 5.06 | 5.80 | 5.03 | 5.50 | 5.05 | 5.03 | 5.17 |

以上の結果から、GMC-QDPTを相対論に対して実装した方法を用いることによって、基底状態と励起状態を小さなコストでかつ高精度に計算することができた。

[1] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, J. Comput. Chem. **23**, 1166 (2002); H. Nakano, J. Chem. Phys. **99**, 7983 (1993).

[2] Y. Watanabe and O. Matsuoaka, J. Chem. Phys. **116**, 9585 (2002).