

4 成分相対論に基づいた CASPT2 法の開発

(東大院工) 阿部穰里, 中嶋隆人, 平尾公彦

[序] 重原子を含む分子系において、相対論効果と電子相関効果の考慮は重要な問題である。相対論効果は原子番号の増加にしたがって顕著になり、相対論を考慮するためには Dirac 方程式を出発点にしないといけない。Dirac 方程式は 4 次元行列を含む演算子で記述されるため、解は 4 成分を持つスピノールとなる。また解には電子解のみならず、陽電子の解も含まれる。このように非相対論とは異なり複雑な描像を持つ Dirac 方程式だが、Dirac の演算子をあらわに解く 4 成分理論は、相対論的な分子理論の中でも厳密な手法として確立している。精度の高い計算が要求される場合や他の相対論的近似理論のベンチマークとしても重要である。一方、電子相関効果の考慮も極めて重要である。重原子を含む系では、分子が擬縮退系になり静的な電子相関の効果が重要になってくることが多い。例としては開殻の d, f 電子が化学結合に関与する場合などが挙げられる。したがって重原子を含む分子系においては、相対論的な多配置の電子相関理論が必要になってくる。本研究では 4 成分 Dirac のハミルトニアンに基づいた、complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) 法の開発を行った。CASPT2 法^{1,2} は多配置摂動論の一種であり、非相対論や擬相対論レベルで広く応用されている理論であるが、4 成分理論への適応はこれが初めてである。多配置摂動論は多配置 CI 法に比べて安価に動的電子相関を見積もることができ、電子相関を考慮する時の軌道の数を CI 法に比べて多く取ることができる。したがって多配置電子相関理論の中でも、多配置摂動論である CASPT2 法は、4 成分相対論レベルにおいても適応性が高いと考えられる。本研究では 4 成分相対論に基づく CASPT2 法を開発し、数種の分子系に対してテスト計算を行った。

[理論] 本研究では相対論的ハミルトニアンとして、Dirac-Coulomb (DC) ハミルトニアン(1式)を採用する。また対生成を考慮しない no-pair approximation を用いる。

$$\hat{H}_{DC} = \sum_{\lambda}^{N^{elec}} \hat{h}_D(\lambda) + \sum_{\lambda < \mu}^{N^{elec}} \hat{g}_{\lambda\mu}^{Coulomb}, \quad \hat{h}_D(\lambda) = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}_{\lambda} + (\boldsymbol{\beta} - 1)c^2 - V^{nuc}(\lambda), \quad \hat{g}_{\lambda\mu}^{Coulomb} = \frac{1}{|\mathbf{r}_{\lambda} - \mathbf{r}_{\mu}|}. \quad (1)$$

ここで $\hat{h}_D(\lambda)$, $\hat{g}_{\lambda\mu}^{Coulomb}$ は 1, 2 電子演算子、 $\boldsymbol{\alpha}$ と $\boldsymbol{\beta}$ は Dirac 行列、 c は光の速度、 $V^{nuc}(\lambda)$ は核引力ポテンシャルを表す。このハミルトニアンを第二量子化すると

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} (pq|rs) [\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{ps} \hat{E}_{rq}] \quad (2)$$

が得られる。ここで h_{pq} , $(pq|rs)$ はそれぞれ相対論的な 1, 2 電子分子スピノール積分を表している。励起演算子 \hat{E}_{pq} は、非相対論的なスピン平均を用いたものではなく、スピノールのインデックスを持つ、

$$\hat{E}_{pq} = \hat{a}_p^{\dagger} \hat{a}_q, \quad (p, q \in \text{all molecular spinors}) \quad (3)$$

を用いる。このスピノールタイプの励起演算子を用いることで、相対論的な第二量子化表現

は非相対論的な第二量子化表現と同じ形式を持つ。従って、非相対論的な CASPT2 法の定式化は、ほぼそのまま相対論的な CASPT2 法に用いることができる。CASPT2 法は CASCI, CASSCF 波動関数を参照関数とし、二次の摂動エネルギーを考慮する理論である。CASPT2 法の詳細についてはここでは省略し、非相対論 CASPT2 法との異なる点だけ述べる。まず、スピンの対称性が失われることによって、励起演算子はスピノールのインデックスで総和を取られる。これによって、行列要素の演算が変化すること、また非相対論的な空間軌道を用いるときより、二倍の空間をスピノールのインデックスが回るため、計算コストが増大する。さらに Dirac の 1 電子演算子には虚数が含まれるため、分子スピノール積分や CI 係数は一般に複素数になる。また空間対称性に Double group symmetry を用いる点で非相対論時と異なる。

[計算方法] TIH, Tl₂, および PtH 分子の基底・励起状態について、DC ハミルトニアンに基づく CASPT2 法を用いて計算を行った。CASPT2 法の参照関数には CASCI 波動関数を用い、分子スピノールは RHF または ROHF 法で求めている。また CASCI 参照関数の向上のため、仮想スピノールに対して Improved virtual orbital (IVO) 法³を用いた。DCHF, 積分変換, DC-MP2 計算に対してはプログラム REL4D⁴を用いた。基底関数に一般短縮型球面調和ガウス型基底スピノールを用いた。軌道指数は spin-free 3 次 Douglas-Kroll 法によって決定されたものを使い、原子の 4 成分 SCF 計算を行って縮約係数を決定した。TIH, Tl₂ の基底関数は H [8s2p]/(5s2p), Tl [28s23p15d11f]/(10s7p6d4f), PtH の基底関数は H [8s2p]/(3s2p), Pt [28s25p16d11f]/(9s8p6d4f) のように縮約されている。

[計算結果] ここでは Tl₂ 分子の 9 つのポテンシャル曲線を掲載する。また基底状態 0_u⁻ 状態の分光学的定数は $R_e = 3.04 \text{ \AA}$, $\omega_e = 84 \text{ cm}^{-1}$, and $D_e = 0.51 \text{ eV}$ となり、実験値の $R_e = 3.0 \text{ \AA}$, $\omega_e = 78 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 0.43 \pm 0.03 \text{ eV}$ をよく再現している。詳細については当日発表する。

[Reference]

¹ K. Andersson et al. J. Phys. Chem. 94, 5483, 1990

² K. Andersson et al. J. Chem. Phys. 96, 1218, 1992

³ D. M. Potts et al. J. Chem. Phys. 114, 2592, 2001

⁴ REL4D: M. Abe, H. Iikura, M. Kamiya, T. Nakajima, S. Yanagisawa, T. Yanai.

