

単純化した有効ハミルトニアンに基づく相対論的多配置摂動論

(九大院理) ○日高 章一郎, 渡邊 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。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相対論的フローズンコア近似法、および、その上の配置間相互作用(CI)法[2]を開発してきた。最近、これらを結びつけ、相対論的多配置摂動論 GMC-QDPT[3]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)に基づく摂動論と比較しても非常に小さなコストで計算できる。加えて、非物理的な多重励起など高エネルギー参照配置を避けることができ、数値的にも安定した方法である。

しかし、それでも、この方法は4成分の波動関数を参照関数に使用しているため、計算に多くの時間がかかることが難点である。そこで、本発表では、従来の相対論的 GMC-QDPT の有効ハミルトニアンに対し、エネルギー分母に対する近似、イントルーダ状態に対する処方を含むいくつかの近似を用いることによって効果的に単純化した方法を提案し、それを分子系に対して適用した結果を示す。

【方法】 相対論的 GMC-QDPT : 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

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

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、形式論においては非相対論的 GMC-QDPT の形式論がそのまま適用され、有効ハミルトニアンは以下ようになる。

$$(H_{eff})_{\mu\nu} = E_{\mu}^{GCS-CI} \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \in GCS} \sum_{AB \in GCS} C_A^{\mu*} C_B^{\nu} \frac{\langle A | H_{DC}^+ | I \rangle \langle I | H_{DC}^+ | B \rangle}{E_{\nu}^{(0)} - E_I^{(0)}} + (\mu \leftrightarrow \nu)^* \right\} + \dots \quad (2)$$

単純化した相対論的 GMC-QDPT: 相対論的 GMC-QDPT の公式 ((2)式)は、参照状態のエネルギー $E_{\nu}^{(0)}$ に依存する分母を含んでいる。これによって、第2量子化による計算法を用いた場合に、有効ハミルトニアン演算子に参照配置のエネルギーに依存した分母が生じ、valence-universal 型の高速な計算法にすることを妨げられている。そこで、valence-universal 型の計算法を活用するために、(2)式のエネルギー分母に以下の近似を導入する。

$$E_{\nu}^{(0)} - E_I^{(0)} \cong E_B^{(0)} - E_I^{(0)} \quad (3)$$

すると、2次の有効ハミルトニアン行列は、以下ようになる。

$$(H_{eff}^{(0-2)Sim})_{\mu\nu} = E_{\mu}^{GCS-CI} \delta_{\mu\nu} + \sum_{AB \in GCS} C_A^{\mu*} C_B^{\nu} (H_{eff}^{QDPT(2)})_{AB} \quad (4)$$

ここで $H_{eff}^{QDPT(2)}$ は、通常の(伝統的)QDPT の valence-universal な有効ハミルトニアンであり、(4)式は効率的に計算できる。

この(4)式の非対角項を無視したものは、通常の QDPT に対する近似として容易に導き出されるものである。しかしながら、これは通常の QDPT と同様、イントルーダ状態に対して非常に弱いため、これまで使用されてこなかった。今回、イントルーダ状態に対する非常に簡単な処方、すなわちエネルギー分母 ΔE に対して、

$$\Delta E^{-1} = 0 \quad (\text{if } \Delta E < \delta) \quad (5)$$

によって十分実用に耐える方法になることを示す。

【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などについて行なった。

図 1 は, I_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線で, 上から参照空間 CI (摂動 1 次), 単純化した形式, 従来の GMC-QDPT のグラフである。基底関数は Dyal の TVZ 基底を用いた。また, 参照空間は full valence 空間での CI 関数を基に展開係数 $|C_i| > 10^{-4}$ の配置を選択した空間(10, 12)である。単純化した形式での曲線は, 従来の GMC-QDPT の結果とよく一致している。一方, CPU 時間は各核間距離で 1.8 倍-2.6 倍小さくなった。表 1 は I_2 分子の分光定数である。ポテンシャルエネルギー曲線と同様, 単純化した形式は, 平衡核間距離 r_e , 調和振動波数 ω_e , 解離エネルギー D_e とともに, 従来の GMC-QDPT と近い値が得られた。

表 2 は CH_3I の垂直遷移エネルギーについて, 従来の GMC-QDPT, 単純化した形式, および SO-MCQDPT で計算した結果である。

基底関数は, 同じく Dyal の VTZ 基底を用い, 参照空間は, (4, 6)の一電子励起配置(親配置)から(12, 24), (12, 36)で一電子励起させた 2 種類を考え, さらに $|C_i| > 10^{-4}$ の配置を選択した。単純化した形式の結果は, 従来の GMC-QDPT に非常に近い値となった(最大で 0.07eV の差)。一方, CPU 時間は MRS(12, 24)と MRS(12, 36)でそれぞれ, 40.1 倍と 21.3 倍小さくなった。

表 2. CH_3I の垂直励起エネルギー(eV)

State	MRS(12,24)+Sel.($ C_i > 10^{-4}$)			MRS(12,36)+Sel.($ C_i > 10^{-4}$)			SO-MCQDPT	Exp.
	Ref-CI	GMC-QDPT	Simplified form	Ref-CI	GMC-QDPT	Simplified form		
1E	4.78	4.06	4.08	4.44	4.07	4.12	4.16	-
2E	4.97	4.23	4.26	4.62	4.23	4.29	4.30	4.13
1A ₂	5.36	4.62	4.60	4.99	4.63	4.66	4.65	-
2A ₁	5.48	4.67	4.69	5.12	4.68	4.75	4.69	4.75
3E	5.82	5.03	5.08	5.45	5.05	5.09	5.03	5.17

以上の結果のように, 相対論的 GMC-QDPT 有効ハミルトニアンを単純化した方法を用いることによって, 高速, かつ, 原手法と同程度の精度で計算することができた。

[1] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, J. Comput. Chem. **23**, 1166-1175 (2002); H. Nakano, J. Chem. Phys. **99**, 7983-7992 (1993).

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

[3] M. Miyajima, Y. Watanabe, and H. Nakano, J. Chem. Phys. **124**, 044101 (2006).

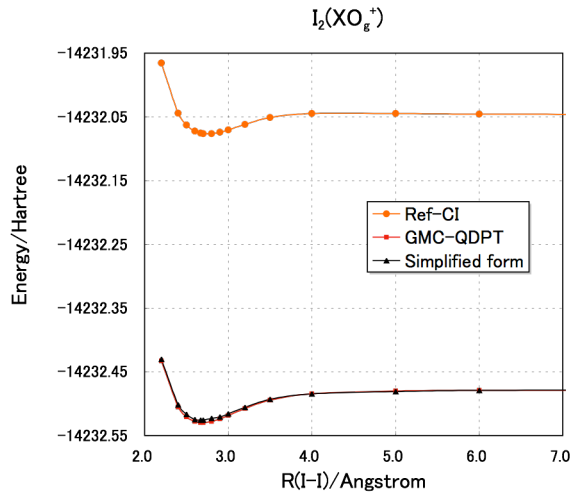


図 1. I_2 のポテンシャルエネルギー曲線

表 1. 分光定数 $I_2(XO_g^+)$

	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	D_e/eV
Ref-CI	2.75	168	0.83
GMC-QDPT	2.70	205	1.38
Simplified form	2.67	227	1.28
Exp.	2.67	215	1.56