

スピン依存 2 成分相対論法に対応した電子相関理論の開発

○中野 匡彦¹、清野 淳司¹、中井 浩巳^{1,2,3}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)³JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

【緒言】無限次 Douglas-Kroll (IODK)変換[1]を 4 成分 Dirac-Coulomb (DC)ハミルトニアンに対して施した IODK/IODK 法[2]は、あらゆる元素に対して、電子に関する情報のみを用いて 4 成分相対論法の結果を再現できる非常に高精度な 2 成分相対論法である。この手法に関して、これまで Hartree-Fock (HF)レベルでの議論が行われてきたが、電子相関についても同様に精度を検証する必要がある。そこで、本研究では IODK/IODK 法の電子相関理論への拡張とその数値検証を目的とする。その第一歩として、今回は IODK/IODK 法も適用可能な一般化非制限 Møller-Plesset 二次摂動(GUMP2)法の開発を行った。

【理論】IODK/IODK 法で与えられるハミルトニアン中には、 α スピンと β スピンの混成を引き起こすスピン-軌道相互作用をはじめとした種々のスピン依存演算子が含まれる。特に二電子項については、スピン演算子である Pauli 行列 σ (以下、全ての演算子の添字は電子を表すものとする)の含まれ方により、(1) σ_i のみを含む項、(2) σ_j のみを含む項、(3) σ_i および σ_j を含む項の三種類に大別される。このスピン依存演算子の効果を適切に表すためには、一般化非制限 HF (GUHF)法に基づいた積分変換が必要となる。本研究では、(1)~(3)の各項に対応した積分変換の表式の導出および実装を行った。例えば、(1)に該当するスピン依存項 $\sigma_i \cdot \Omega_i$ の積分変換は、

$$(ia|\sigma_i \cdot \Omega_i|jb) = \sum_{\omega, \omega', \tau, \tau'}^{\{\alpha, \beta\}} \sum_{\mu, \nu, \rho, \lambda}^K (C_{\mu i}^{\omega'}) C_{\nu a}^{\omega} (C_{\rho j}^{\tau'}) C_{\lambda b}^{\tau} (\mu\nu | [\omega' | \sigma_i \cdot \Omega_i | \omega] | \rho\lambda) \delta_{\tau\tau'}$$

という形式で表される。ここで、 Ω は IODK 法に固有の軌道角運動量に相当する演算子、 C は GUHF 法により得られる MO 係数である。この手続きにより得られた MO 積分を GUMP2 法に適用した。

【結果】Table 1 に IODK/IODK 法に基づいて計算した幾つかの二原子分子の MP2 全エネルギーを示す。ここでは比較のために、非相対論法(NR)、一電子ハミルトニアンのみに IODK 変換を適用した IODK/C 法、4 成分 DC 法に基づく結果も併せて記載する。基底関数としては、H については Sapporo-TZP, Au については SARC-DKH, その他の元素については DK3-Gen-TK+NOSec-V-TZP を用いた。但し、全ての基底関数を非縮約型として計算している。

AuH のような重元素を含む系では、NR で 1000 hartree 以上、IODK/C でも 10 hartree 程度の誤差を与えたのに対し、IODK/IODK では記述が格段に向上していることが分かる。また、積分変換および MP2 計算に要した CPU 時間は、AuH では DC で 22133 秒掛かったのに対し、IODK/IODK では 10604 秒と半分以下の時間で計算を行うことに成功した。尚、発表当日はその他の系に関する結果も併せて議論する予定である。

Table 1. MP2 total energies of diatomic molecules in several methods (in hartrees).

| Molecule | NR | IODK/C | IODK/IODK | DC |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| HCl | -460.28960 | -461.70376 | -461.74568 | -461.74582 |
| HBr | -2573.46456 | -2605.61325 | -2606.06513 | -2606.08638 |
| HI | -6919.13047 | -7115.33331 | -7117.13986 | -7117.36938 |
| CuH | -1640.06232 | -1654.32522 | -1654.56796 | -1654.56661 |
| AgH | -5198.63613 | -5314.46875 | -5315.67407 | -5315.67963 |
| AuH | -17864.65111 | -19022.86835 | -19030.11319 | -19029.89665 |

【参考文献】

- [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).
 [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).