

学 位 論 文 題 名

多参照配置結合電子対近似の研究

学位論文内容の要旨

< 序 > 原子・分子の電子構造の理論的研究では, Schrödinger 方程式の正確な固有値と Hartree-Fock 近似エネルギーの差として定義される電子相関エネルギーを求める必要が生ずる。現在までに知られている電子相関エネルギーの計算法は, 配置間相互作用 (CI), 多体摂動論 (MBPT) と結合クラスター法 (CCA) の三種類に大別することができる。これらのうち, 変分原理に従う CI 法は概念的な単純さを生かした効率的なアルゴリズムとプログラムが開発されており, 最も広く使用されている方法である。特に, 多参照配置からの 1,2 電子励起電子配置関数 (CSF) を取り込む MRSDCI は適用可能な範囲の広い一般的な方法である。しかし, この MRSDCI を含むあらゆる近似的な CI は, 対象とする系に含まれる電子数が増加するにつれて近似としての質が劣化することが確認されている。この近似的 CI の難点は, 互いに相互作用を持たない二つの部分系 A と B からなる合成系 T に対してエネルギーの加性 $E_T = E_A + E_B$ が成立しないことによって最も簡単に表現される。この独立した部分系からなる系のエネルギー加性によって示される, 系の規模の変化に対する近似の質の一様性を size consistency と呼ぶ。系に含まれる電子数が増加するにつれて劣化する近似的 CI は, size consistency を持たない。一方, MBPT と CCA はその近似的各段で size consistency を満足する優れた近似法だが, 現在の標準的な定式化は単一の参照電子配置から出発するという制限がある。したがって, 対象の系の 0 次近似が複数個の電子配置による記述を要求するような場合には適用できず, 先に見た MRSDCI と比べると応用可能な範囲が狭いものとなっている。MBPT と CCA を複数参照配置化する拡張はすでに行なわれているが, その定式化は著しく複雑化し, かつ厳密に size consistency を満足させるためには参照関数系の選択に対する厳しい制限が必要になる。これは計算に必要なアルゴリズム/プログラムの複雑化と計算実行の困難に結びついており, 複数参照配置化された MBPT や CCA 型の方法の一般化を妨げている。しかし, 複雑な大規模系に対する理論計算の要求は高まっており, size consistent かつ複数の参照関数からの出発を許すような実用的な電子相関エネルギーに対する近似法の開発が望まれる。そこで本研究では, できる限り単純で, size consistent かつ複数の参照関数系からの出発を許す新しい電子相関エネルギーに対する近似法の開発を試みた。この多参照配置結合電子対近似 (MRCPA) と呼ぶ方法に対する要請は次の通りである: 1) 計算されるエネルギーは size consistent である; 2) 複数個の参照関数からの出発を許し, 電子相関の取り込みによる参照空間の回転は (近似の範囲で) 正確に考慮する。さらに, MRSDCI 以上のオーダーの計算量を要求することは現実的でないので, 定式化および計算実行に必要な全行列要素は MRSDCI と同じく参照関数系と, そこからの 1,2 電子励起関数の空間で表現されるものと制限する。

< 方法 > MRCPA は異なる二つのレベルの近似, MRCPA(0) と MRCPA(2) からなる。MRCPA を導くための基本的な枠組みとして, wave operator による準縮退摂動論を用いる。最初に, N 電子系の Schrödinger 方程式の d 個の解 $\{\Psi_\mu\}_{\mu=1,2,\dots}$ に対する恒等演算子 I を $I = P + Q + R$ で定義する。 P は $\{\Psi_\mu\}$ の主成分をなす N 電子関数の張る空間 (参照空間) への射影演算子, Q は参照空間からの 1,2 電子励起空間, R は残る多電子励起関数空間への射影演算子である (以下では, 各部分空間と対応する射影演算子に同じ記号を用いる)。Wave operator は, $\{\Psi_\mu\}$ の参照空間への射影成分を $\tilde{\Psi}_\mu = P\Psi_\mu$ としたとき, その作用 $\Psi_\mu = W\tilde{\Psi}_\mu, \mu = 1, 2, \dots, d$ によって定義される。この W を使った有効ハミルトニアン $H_{eff} = PHW$ を参照空間上で対角化することによって, Schrödinger 方程式の固有値 $\{E_\mu\}_{\mu=1,2,\dots,d}$ が再現される (H は系のハミルトニアン)。ここでは W を摂動論的に決定するが, I の P, Q, R への分割に従って, ハミルトニアンを非摂動 (H_0) と摂動項 (H_V) への分割

$$H_0 = PHP + QHQ + RHR, \quad (1)$$

$$H_V = PHQ + QHP + QHR + RHQ. \quad (2)$$

を行なうと、 W が従うべき一般化 Bloch 方程式

$$[W, H_0] = H_1 W - W H_1 W \quad (3)$$

が得られる。右辺第一項を主要項、第二項を再規格化項と呼ぶ。この一般化 Bloch 方程式から W の摂動展開 $W = P + W^{(1)} + W^{(2)} + \dots$ の各次が満足すべき次数依存の Bloch 方程式が得られる。対応する摂動展開有効ハミルトニアンは $H_{eff} = PHP + \sum_{k=1} PHQW^{(2k-1)}P$ で、有効ハミルトニアンそのものは Q - P 成分のみを持つ奇数次の W のみで定まる。いまの摂動論は Rayleigh-Schrödinger 型で、正確に計算した各次の有効ハミルトニアンから得られるエネルギーは size consistent になることが示される。この摂動論の 3 次までから二つの異なるレベルの近似を構成する：

MRCPA(0): 1 次までの有効ハミルトニアンの寄与を正確に計算する。したがって、得られるエネルギーは size consistent である。1 次の W を決定する Bloch 方程式は、 $W^{(1)}$ に関する連立 1 次方程式であり、MRSDCI 計算に必要な行列要素以外は不要である。MRCPA(0) は、単一参照配置の CCA における最も簡単な近似である線型 CCA の複数参照配置への拡張と見なすことができる。MRCPA(0) は、単一参照配置線型 CCA 計算で経験されているように電子相関エネルギーを過大評価する可能性があり、これを避けるために 3 次の W の効果を取り込む近似が MRCPA(2) である：

MRCPA(2): 3 次の W の効果の一部までを考慮に入れる。正確な $W^{(3)}$ も Q + P 成分のみを持つが、これを決定する 3 次の Bloch 方程式には R 空間の寄与があるためこれを正確に解くことは一般に不可能である。本研究では、4 次の有効ハミルトニアン $PHW^{(3)}$ から定まるエネルギーの size consistency が 3 次の Bloch 方程式に現れる主要項および再規格化項由来の項間の部分的相殺によって成立し、 P + Q 成分のみで表される再規格可項由来の項の特定の一部のみを考慮する近似を行なってもエネルギーの size consistency が保存できることを示した。MRCPA(2) では、この近似的ではあるが size consistency を保つ 3 次の Bloch 方程式と 1 次の Bloch 方程式を組み合わせた方程式を解き、得られる有効ハミルトニアンを対角化する。MRCPA(2) を定義する方程式は、やはり近似的な 3 次の効果までを含む W に関する連立 1 次方程式であり、MRCPA(0) の場合と同じように MRSDCI に必要な行列要素以外は不要である。得られるエネルギーは size consistent になる。

MRCPA(0/2) では、(MR)SDCI と同程度の次元数の連立一次方程式を参照空間の次元数個解く必要がある。

< テスト計算の結果 > MRCPA(0/2) の精度を示すために、厳密解（完全 CI）の得られている分子、 H_2O , HF , N_2 , O_2 の基底状態ポテンシャル面に対する MRCPA(0/2) と MRSDCI 計算を実行し、これらのエネルギーを比較する。使用した 1 電子基底関数系は、 H_2O では DZ、他の系は DZP である。使用した参照関数はそれぞれ適正解離を保証するために必要な最小限のもので、 H_2O では 12 個、 HF では 2 個、 N_2 では 14 個（ただし、平衡核配置付近では重要な 4 個のみ）、 O_2 では 6 個である。MRCPA(0/2) と MRSDCI では全く共通の分子軌道と N 電子 CSF を使用している。結果を H_2O と HF については図で、また N_2 と O_2 については表 1, 2 に示した。MRCPA(0/2) と MRSDCI のエネルギーについては、完全 CI エネルギーからのずれを millihartree で与えてある。図 1, 2 の横軸は完全 CI における $O-H$ あるいは $H-F$ 平衡結合長 R_e を対称性を保ったまま 1.5 倍、2 倍まで伸長させた場合の結果に対応する。表 2, 4 には N_2 と O_2 について計算された分光定数を示した。これらの結果を見ると次のような観察が得られる：1) エネルギーに関して見ると、比較した三種類の方法の中では常に MRCPA(2) が最も安定して完全 CI に近い結果を与えている；2) MRCPA(0/2) はエネルギー誤差の絶対値で見ると大きな差はなく、共に MRSDCI に対する改善が見られるが、MRCPA(0) ではポテンシャル面に対する追従性に不安定性がある；3) N_2 と O_2 の分光定数 ω_e を見ると、MRCPA(2) が完全 CI ポテンシャルに対する最も安定した再現性を示していることが分る；4) 解離エネルギー D_e については、MRCPA(0/2) は両者共に MRSDCI に対する改善を示している。この結果は N_2 や O_2 のような小規模系でも D_e のような量では計算法の size consistency の有無による差が無視できないことを示すものと考えられる。ただし、MRCPA(0) は N_2 については D_e を過大評価しており、最も良い値を与えているのはここでも MRCPA(2) である。

< まとめ > 本研究では、size consistent かつ複数個の参照配置の使用が可能な新しい電子相関の方法である多参照配置結合電子対近似 (MRCPA) を開発した。その定式化にあたっては、これまでやや類推に頼るところの多かった方法論の size consistency に関する考察を明確化することに留意した。得られた定式化は比較的単純であり、既存の MRSDCI プログラムの利用が容易であると同時に、MRSDCI と同じオーダーの計算量で実行することができる。完全 CI との比較を行なったテスト計算の結果では、MRCPA(0/2) は共に MRSDCI に対する改善が見られた。特に、MRCPA(2) ではエネルギーおよび分光定数に関して最も優れた近似値が得られており、この方法の有望さを示しているものと考えられる。

表 1: N_2 : $X^1\Sigma_g^+$ 完全 CI との比較

$R(N-N)^a$	2.05	2.10	2.15	50.0
完全 CI ^a	-109.1469	-109.1506	-109.1505	-108.8259
$\Delta MRSDCI^b$	2.2	2.3	2.6	0.5
$\Delta MRCPA(0)^b$	-1.4	-2.6	-2.6	-0.1
$\Delta MRCPA(2)^b$	-1.4	-1.4	-1.5	-0.1

表 2: O_2 : $^3\Sigma_g^-$ 完全 CI との比較

$R(O-O)^a$	2.25	2.30	2.35	100.0
完全 CI ^a	-149.8751	-149.8769	-149.8767	-149.7067
$\Delta MRSDCI^b$	5.7	5.5	6.0	4.6
$\Delta MRCPA(0)^b$	3.2	3.1	3.6	1.4
$\Delta MRCPA(2)^b$	1.8	1.4	1.6	1.5

a. 単位: a.u., 完全 CI については全エネルギー

b. 単位: millihartree(10^{-3} a.u.), 完全 CI との差

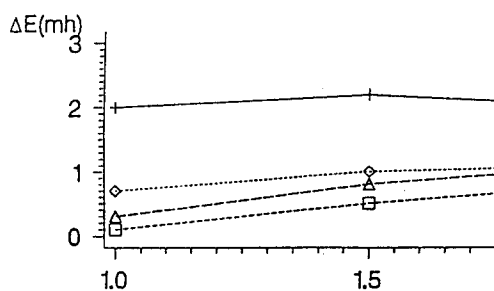
表 3: N_2 分光学定数

	$R_e(a.u.)$	$D_e(eV)$	$\omega_e(cm^{-1})$
完全 CI	2.12	8.75	2333
MRSDCI	2.12	8.69	2359
MRCPA(0)	2.12	8.82	2640
MRCPA(2)	2.12	8.78	2327

表 4: O_2 : 分光学定数

	$R_e(a.u.)$	$D_e(eV)$	$\omega_e(cm^{-1})$
完全 CI	2.32	4.64	1600
MRSDCI	2.33	4.58	1453
MRCPA(0)	2.32	4.60	1542
MRCPA(2)	2.33	4.61	1557

H_2O : 1A_1 : 完全 CI との比較

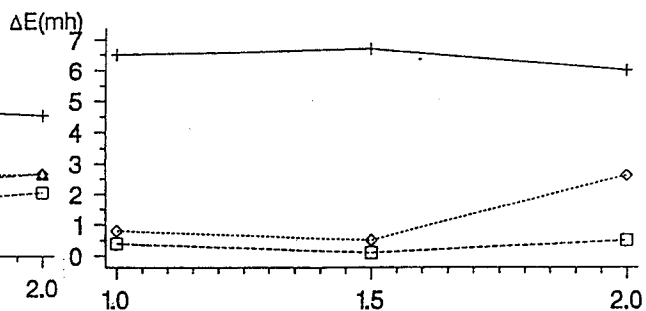


O-H BOND Length(Re)

METHOD

+---+---+ SDCI
 o---o---o CPA(0)
 x---x---x CPA(2)
 Δ---Δ---Δ LCCM

FH $^1\Sigma^+$: 完全 CI との比較



F-H BOND Length(Re)

METHOD

+---+---+ SDCI
 o---o---o CPA(0)
 x---x---x CPA(2)

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	佐々木	不可止
副 査	教 授	小 中	重 弘
副 査	助教授	加 藤	幾 好
副 査	助教授	田 中	皓（電気通信大学）

学 位 論 文 題 名

多参照配置結合電子対近似の研究

原子・分子の電子構造の理論的研究において配置間相互作用(CI)法は1) 複数参照電子配置を要する系を取り扱えること2) 変分原理に従うこと、および3) 効率的なプログラムが多く開発されている点により広く用いられている。しかし実際には、対象とする系に含まれる電子数が多数の場合にはCI法による近似計算によって良い結果を得ることが極めて困難となる。その主な理由は、CI法がsize consistency と呼ばれる近似のレベルが系の規模の変化に依存しないことという条件を満たしていないことにある。

他方、多体摂動論、および結合クラスター法等はsize consistency を満たす優れた近似法であるが、標準的な定式化においては単一の参照電子配置から出発するため、対象が基底状態等の単純な系に制約されるという欠点がある。これらの理論を複数参照配置に一般化することは多くの研究者によって試みられているが、著しく複雑な定式化が大規模系への適用を妨げている。

本研究に於いて、申請者は「多参照配置結合電子対近似(MRCPA)」と呼ぶ電子構造に関する理論を展開し、それに基づくプログラムを開発していくつかの分子について計算をして厳密解および他の方法による解と比較・検討した。その概要は次の通りである。

系の電子状態を記述する関数空間を1) 主成分をなす状態関数の張る空間(参照空間)、2) 参照空間からの1,2電子励起関数空間、3) 残りの多電子励起関数空間に分ける。参照空間への射影演算子を P とすると、wave operator W を固有解 Ψ_μ の参照空間への射影成分 $\tilde{\Psi}_\mu = P\Psi_\mu$ に対する作用

$$\Psi_{\mu} = W\tilde{\Psi}_{\mu}, \mu = 1, 2, \dots, d$$

によって定義する。この W によって有効ハミルトニアン $H_{eff} = PHW$ を求め、参照空間上で対角化することによって Schödinger 方程式の固有値 $\{E_{\mu}\}$, ($\mu = 1, 2, \dots$) を得ることができる。申請者は W に関する一般化 Bloch 方程式を導き、この方程式の解を摂動法によって求めた。 W について 1 次の摂動項の有効ハミルトニアンへの寄与を正確に取り扱う MRCPA(0) と、このレベルの近似では結合クラスター法と同様、電子相関エネルギーを過大評価する可能性があるためそれを是正するように一部の 3 次の項の効果を取り込んだ MRCPA(2) の 2 種の近似方程式を導いた。

申請者はこの近似法の導出に当たって size consistency を指導原理として明解な議論を展開した。また現在広く用いられている多参照 1,2 電子励起 CI 法とほぼ同等な計算量で実行できることに留意して計算プログラムを作成し、理論の有効性を検証するため H_2O 、 HF 、 N_2 、 O_2 の分子について基底状態ポテンシャル面、分光学定数 ω_e 、解離エネルギー D_e を求め、多参照 1,2 電子励起 CI 法等の他の近似法の与える結果と比較した。これらの計算に用いられた系は、計算に使用した 1 電子基底関数系の制限内では厳密解が得られている為に選ばれた。また、以上の計算で定義した参照空間は、それぞれ適正解離を保証するために必要な最小次元のものである。

その結果は、エネルギーに関しては、比較した三種類の方法の中では常に MRCPA(2) が最も安定して厳密解に近い結果を与え、MRCPA(0) はエネルギー誤差の絶対値で見ると MRCPA(2) と大きな差はなく他の近似法に対する改善が見られるがポテンシャル面に対する追従性に僅かに不安定性が認められた。MRCPA(2) はその定式化が目標とした通りにその点を改善し、分光学定数 ω_e 、解離エネルギー D_e についても最も安定して良い値を与えた。

以上の研究成果は、申請者の考察・定式化が電子構造についての理論的研究に極めて有効であることを示している。当論文に於ける対象は厳密解を検討基準とするためその解の知られた小さな系であるが、参照空間について満たすべき条件が緩やかであるため大規模系への適用が可能である。また主論文の内容の一部は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。

審査員一同は、主論文と参考論文（3 編）の内容を検討し、以上の理由により申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。