

# 相対論的多参照摂動論とその混合近似二次形式

鈴木 聡<sup>a</sup>, 戎崎 遼<sup>a</sup>, 渡邊 祥弘<sup>b</sup>, 中野 晴之<sup>b\*</sup><sup>a</sup>九州大学大学院理学府化学専攻, 〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1<sup>b</sup>九州大学大学院理学研究院化学部門, 〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1

\*e-mail: nakano@chem.kyushu-univ.jp

(Received: September 6, 2013; Accepted for publication: November 11, 2013; Advance publication: January 25, 2014)

相対論的多参照摂動論である GMC-QDPT について, その理論手法, および, 原子・分子への応用を解説する. また, 相対論的 GMC-QDPT への効率的かつ精度の良い近似である混合近似二次形式についてもあわせて解説する. この近似形式は, 相対論的 GMC-QDPT において二次の有効ハミルトニアンに現れる, コア・スピノール (非相対論的理論の二重占有軌道に対応) から空スピノール (空軌道に対応) への励起に係る項を, 伝統的な擬縮退摂動論の項で近似するものである. いくつかの分子系へ適用例から, この近似形式によって計算された励起エネルギー, ポテンシャル・エネルギー曲線は, オリジナルの相対論的 GMC-QDPT, および, 実験値ともよく一致することを示す.

キーワード: Multireference perturbation theory, Relativistic GMC-QDPT, Semi-approximate second-order form, Semi-approximate GMC-QDPT, Frozen spinor MCSCF method

## 1 はじめに

重原子を含む系の電子状態を正確に求めるには, 電子相関効果と相対論効果の両方を適切に取り入れることが重要であることは, 現在ではよく認識されている. そのため, 多くの電子相関を取り扱う手法が, 四成分の相対論的電子相関理論の手法に拡張されてきた. Dirac–Hartree–Fock (DHF) 法に基づく Møller–Plesset (MP) 摂動論, 配置間相互作用 (CI) 法, クラスタ展開 (CC) 法, および, Dirac–Kohn–Sham 法などが代表的なものである. これら単参照理論に加えて, 多参照理論である多参照配置間相互作用 (MRCI) 法, 多参照クラスタ展開 (MRCC) 法も DIRAC [1] のような相対論的量子化学計算のプログラムパッケージを通じて利用することができる. しかしながら, 相対論的 MRCI 法, MRCC 法は大きな計算コストを要し, コンパクトで精度のよい計算手法が望まれることは, 非相対論的な場合と事情は同じである.

我々は, これまで多配置波動関数を参照関数とする多参照摂動論 (multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory; MC-QDPT) [2,3] を開発してきた.

MC-QDPT は, van Vleck 摂動論に基づく多配置かつ多状態の摂動論で, 多配置かつ単状態の多参照 Møller–Plesset (MRMP) 摂動論 [4,5] や単配置かつ多状態の擬縮退摂動論 [6,7] をその一部として包含している. 特に 2002 年に我々が提唱した一般化多配置擬縮退摂動論 (GMC-QDPT) [8] では, 参照波動関数の空間 (参照空間) を自由に設定できる. それゆえ, 完全活性空間 (CAS) を参照空間とする摂動論と比べて, 非常に効率的かつ自由度の高い摂動論である. 非現実的な多電子励起を参照空間から取り除くことができるため数値的計算の安定性の点からも有利である.

相対論的多参照摂動論は, Vilkas らによって多配置 DHF 参照関数を用いた相対論的 MRMP 法 [9] が, Chaudhuri と Freed によって相対論的有効原子価殻ハミルトニアン ( $H^v$ ) 法 [10] が提案されている. これらは非相対論的 MRMP 法 [4,5],  $H^v$  法 [7] の相対論的拡張に対応する. Vilkas と石川はさらに MRCI 参照関数を用いた一般化 MRMP 法 [11,12] も開発している. しかしながら, これらの摂動論ではいずれも適用例が原子に限られていた. 2006 年, 我々は, GMC-QDPT の相対論的拡張

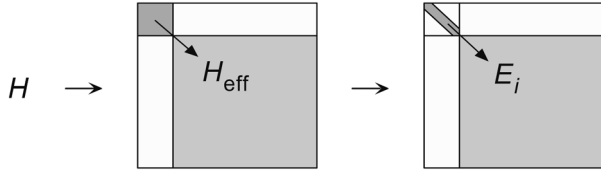


Figure 1. Schematic representation of the two-step Hamiltonian diagonalization in van Vleck perturbation theory. The Hamiltonian is first block-diagonalized and then diagonalized.

である相対論的GMC-QDPT [13–15]を開発した。相対論的GMC-QDPTは、多参照摂動論では初めて分子系に適用されたものである。現在では、阿部らによる相対論的CASPT2 [16]などいくつかの多参照摂動論について分子系への適用がなされている。

本稿では、相対論的GMC-QDPTの解説とGMC-QDPTに対する効率的かつ精度の良い近似形式である混合近似二次形式、および、それらの適切な参照波動関数を提供する凍結スピノール多配置 (MC) SCF法の紹介を行う。

## 2 理論手法

### 2.1 相対論的GMC-QDPTの概要

はじめに相対論的GMC-QDPT [13]の理論構成について簡単に紹介する。

GMC-QDPTはvan Vleck摂動論 [6]とよばれる摂動論に基づいている。Figure 1は、この摂動論の概念図である。シュレディンガー方程式を解くことは、ハミルトニアン  $H$  をユニタリ変換  $W^\dagger HW$  によって対角形に変換することに対応するが、一度に変換するのではなく、Figure 1に示すように、いったんブロック対角形に変換した後、ブロック対角演算子を対角化してもよい。van Vleck摂動論は、このはじめの変換を摂動論に基づいて行うものである。ブロック対角形の左上部分は、通常、有効ハミルトニアンとよばれる。

van Vleck摂動論によると有効ハミルトニアンは以下のよう書くことができる。

$$(H_{\text{eff}})_{MN} = \langle \Phi_M^{(0)} | H | \Phi_N^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \left[ \langle \Phi_M^{(0)} | HR_N H | \Phi_N^{(0)} \rangle + \langle \Phi_M^{(0)} | (HR_N VR_N H - H \sum_{N'} R_{N'} V | \Phi_{N'}^{(0)} \rangle \times \langle \Phi_{N'}^{(0)} | V | \Phi_N^{(0)} \rangle + (M \leftrightarrow N)^* \right] + \dots \quad (1)$$

ただし、

$$R_N = \sum_{I \notin \text{Ref}} |\Phi_I^{(0)} \rangle (E_N^{(0)} - E_I^{(0)})^{-1} \langle \Phi_I^{(0)} | \quad (2)$$

である。任意の多配置波動関数  $\mu, \nu$  を参照関数  $\Phi_M^{(0)}$ 、 $\Phi_N^{(0)}$  として取ると、式 (1) の二次までの項は

$$(H_{\text{eff}})_{\mu\nu}^{(0-2)} = \langle \mu | H | \nu \rangle + \frac{1}{2} \left[ \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{\langle \mu | H | I \rangle \langle I | H | \nu \rangle}{E_\nu^{(0)} - E_I^{(0)}} + (\mu \leftrightarrow \nu)^* \right] \quad (3)$$

と書くことができる。ここでGCSは、general configuration spaceの略で、多配置波動関数  $\mu, \nu$  を展開するSlater行列式からなる空間 (参照空間) である。

この一般論をDirac–Coulombハミルトニアン

$$H_{\text{DC}} = \sum_i h_{\text{b}}(i) + \sum_{i>j} 1/r_{ij} \quad (h_{\text{b}}(i) = \mathbf{c}\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2 + V_{\text{nuc}}) \quad (4)$$

に適用する際に、no-virtual-pair近似

$$H_{\text{DC}}^+ = \Lambda^+ H_{\text{DC}} \Lambda^+ \quad (\Lambda^+ = L^+(1)L^+(2)\dots L^+(N)) \quad (5)$$

を用いることにする。no-virtual-pair近似は、負エネルギーのスピノール (スピノールは非相対論のspin軌道に対応する。) 解を電子相関の計算から取り除く近似である。第二量子化ハミルトニアンの形式で、いったん

$$H_{\text{DC}}^+ = \sum_{pq} h_{pq} p^+ q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} (pq || rs) p^+ r^+ s q, \quad (6)$$

と書けば、積分の内容が異なるだけで、代数的な構造は非相対論の場合とまったく同じになるため、この近似下の相対論的GMC-QDPTの導出は非相対論的GMC-QDPTの導出と同様に進めることができる。必要に応じて、Breitハミルトニアン

$$H_{\text{B}} = - \sum_{i>j} \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (7)$$

を取り入れることも容易である。

具体的に参照波動関数とゼロ次エネルギー

$$|\mu\rangle = \sum_{M \in \text{GCS}} C_M^\mu |M\rangle, \quad E_\mu^{(0)} = \sum_p \langle \mu | p^+ p | \mu \rangle \varepsilon_p \quad (8)$$

をとると摂動二次までの有効ハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
(H_{\text{eff}}^{\mu\nu})^{(0-2)} &= \langle \mu | H_{\text{DC}}^+ | \nu \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \left[ \sum_{I \notin \text{GCS}} \sum_{MN \in \text{GCS}} C_M^{\mu*} C_N^{\nu} \frac{\langle M | H_{\text{DC}}^+ | I \rangle \langle I | H_{\text{DC}}^+ | N \rangle}{E_N^{(0)} - E_I^{(0)}} \right. \\
&\left. + (\mu \leftrightarrow \nu)^* \right] \quad (9)
\end{aligned}$$

となる。これを対角化することによって、エネルギーが得られる。

式(9)は、参照空間のSlater行列式 $M, N$ とその外部空間のSlater行列式 $I$ の間のハミルトニアン行列要素で表され、外見上非常に簡潔である。しかしながら、参照空間外のSlater行列式 $I$ の数は莫大で表式の簡潔さとは反対にその計算は単純ではない。我々は、行列要素に基づく直接的な状態和の方法 [3] の他、 $I$ をあらわに生成しないダイアグラムに基づく軌道和の方法 [2]、イオン化Slater行列式に基づく軌道和の方法 [14] などをこれまで提案している。この他にもさまざまな計算法が提案されている。

## 2.2 相対論的GMC-QPDTに対する混合近似二次形式

相対論的GMC-QPDTの表式は、参照状態のエネルギー $E_v^{(0)}$ に依存するエネルギー差 $E_v^{(0)} - E_I^{(0)}$ を分母に含んでいる（これをエネルギー分母とよぶ）。この状態依存性が、高速計算を阻害している。一つの近似は、分母を次のように近似することである。

$$E_v^{(0)} - E_I^{(0)} \approx E_N^{(0)} - E_I^{(0)} \quad (10)$$

これによると有効ハミルトニアンの括弧内の第1項は

$$\begin{aligned}
(H_{\text{eff}}^{(2) \text{ Approx}})_{\mu\nu} &= \sum_{MN \in \text{GCS}} C_M^{\mu*} C_N^{\nu} \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{\langle M | H_{\text{DC}}^+ | I \rangle \langle I | H_{\text{DC}}^+ | N \rangle}{E_N^{(0)} - E_I^{(0)}} \\
&= \sum_{MN \in \text{GCS}} C_M^{\mu*} C_N^{\nu} \langle M | \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{H_{\text{DC}}^+ | I \rangle \langle I | H_{\text{DC}}^+ | N \rangle}{E_N^{(0)} - E_I^{(0)}} \\
&= \sum_{MN \in \text{GCS}} C_M^{\mu*} C_N^{\nu} (H_{\text{eff}}^{\text{QDPT}(2)})_{MN} \quad (11)
\end{aligned}$$

と伝統的な擬縮退摂動論の有効ハミルトニアン $H_{\text{eff}}^{\text{QDPT}(2)}$  [7] を用いて近似される。これは、元の式と類似しているが、元の式よりも極めて高速に計算が可能である。詳細は省くが、分母に状態依存性がないために、一電子から三電子の状態間密度行列 $\langle \mu | p^+ q | \nu \rangle$ ,  $\langle \mu | p^+ r^+ s q | \nu \rangle$ ,

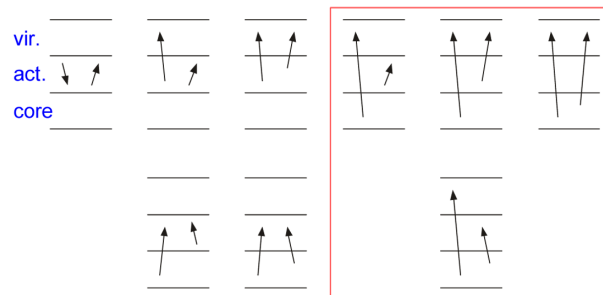


Figure 2. Nine excitation patterns appearing in the intermediate states  $I$ . Four excitation patterns in the red square are those approximated by Eq. (10).

$\langle \mu | p^+ r^+ t^+ u s q | \nu \rangle$  と伝統的な QDPT のハミルトニアン (のスピノール表現)  $(H_{\text{eff}}^{\text{QDPT}(2)})_{pr\dots sq}$  の積和に分解されたからである。ただし、この近似は伝統的な QDPT の有効ハミルトニアンを含むため、その弱点である侵入状態問題 [17] を引き継いでしまう。「侵入状態問題」とは、言い換えると、参照空間内の電子配置のエネルギーと参照空間外の電子配置のエネルギーの差に対応するエネルギー分母 $E_N^{(0)} - E_I^{(0)}$ が小さくなり、その結果、本来微小であるべき摂動補正が大きくなってしまふことに起因する摂動級数の発散問題である。

本稿では、式(10)の近似をより安全に行う、混合近似二次形式とよぶ別の近似を紹介する。二次の有効ハミルトニアンに対する寄与は、式(9)の和に現れる中間状態 $I$ の励起型によって、次の9種に分類される。

1. (act, act)  $\rightarrow$  (act, act)    2. (core, core)  $\rightarrow$  (act, act)
3. (core, act)  $\rightarrow$  (act, act)    4. (act, act)  $\rightarrow$  (act, vir)
5. (act, act)  $\rightarrow$  (vir, vir)    6. (core, core)  $\rightarrow$  (act, vir)
7. (core, act)  $\rightarrow$  (act, vir)    8. (core, core)  $\rightarrow$  (vir, vir)
9. (core, act)  $\rightarrow$  (vir, vir)

ここで、記号 core, act, および, vir は、コア, 活性, 空スピノール (スピン軌道) を意味している。これら9種の励起型のうち、コア・スピノールから空スピノールへの励起を含む第6~9型 (Figure 2 参照) を先の式(10)で近似する。侵入状態問題の本質は、小さなエネルギー分母に由来するが、コア・スピノールから空スピノールへの励起は、それらの間に活性スピノールを挟んでおり、第6~9型は比較的大きなエネルギー分母をもっている。そのため、侵入状態問題に対しては比較的安全な近似と

Table 1. Vertical excitation energies of methyl iodide CH<sub>3</sub>I in eV

state	MRSD (12,20) <sup>a</sup>		MRS (12,24) <sup>b</sup>		MRS (12,36) <sup>c</sup>		SO-MCQDPT <sup>d</sup>	exp. <sup>e</sup>
	reference space CI	GMC-QDPT	reference space CI	GMC-QDPT	reference space CI	GMC-QDPT		
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	4.13
1A <sub>2</sub>	5.47	4.65	5.33	4.62	5.02	4.63	4.65	-
2A <sub>1</sub>	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

<sup>a</sup> MRSD active space constructed from 12 electrons and 20 spinors. <sup>b</sup> MRS active space constructed from 12 electrons and 24 spinors.

<sup>c</sup> MRS active space constructed from 12 electrons and 36 spinors. <sup>d</sup> Reference 19. <sup>e</sup> Reference 20.

なる。

それでもなお残る侵入状態については、侵入状態回避技術 [18] により対処が可能である。次節以降の計算例では、エネルギー分母の絶対値が 0.005 hartree 未満の項を排除した。これは、侵入状態回避技術でエネルギー分母の絶対値が 0.005 hartree 未満となる Slater 行列式のゼロ次エネルギー  $E_i^{(0)}$  を  $E_i^{(0)} \rightarrow +\infty$  とシフトすることと同等である。

第6～9型に対するこの近似は、非相対論的 GMC-QDPT でも同様に適用できるものである。しかしながら、相対論的 GMC-QDPT では特に効力を発する。相対論的扱いを必要とする系は、高周期元素を有し、そうでない系と比較して電子数が多く、それに応じてコア・スピノールと空スピノールの組も多いためである。

### 3 計算例と議論

#### 3.1 相対論的 GMC-QDPT の計算例

はじめに、(近似の入らない) オリジナル相対論的 GMC-QDPT の計算結果を二例 [13] 紹介する。

##### CH<sub>3</sub>I 分子の励起エネルギー

最初の例は、CH<sub>3</sub>I 分子の励起エネルギーである。CH<sub>3</sub>I 分子の基底電子配置は、

$$\dots \sigma^2 n^2 n^2 \sigma^0 \pi^0 \pi^0 \dots$$

のように表される。ここで、 $\sigma$  は  $\sigma$  軌道 (I (5p<sub>z</sub>)-C (2p<sub>z</sub>)) を、また、 $\sigma^*$  は  $\sigma^*$  軌道 (I (5p<sub>z</sub>)-C (2p<sub>z</sub>)\*),  $\pi$  は  $\pi$  軌道 (I (6p<sub>x</sub>)-C (2p<sub>x</sub>), I (6p<sub>y</sub>)-C (2p<sub>y</sub>)) を表している。これらの占有軌

道と空軌道の間の一電子励起から  $1^3E$ ,  $1^1E$ ,  $1^3A_1$ ,  $1^3A_2$ ,  $2^3E$ ,  $2^1E$  状態等が生じる。これは非相対論的な表現であるが、これらと基底状態  $1^1A_1$  がスピン軌道相互作用によって混合し、相対論的な励起状態  $1E$ ,  $2E$ ,  $1A_2$ ,  $2A_1$ ,  $3E$ ,  $4E$  状態が形成されていると理解される。

この例では、次の三種の参照関数を試している。

- ① 12 電子, 20 スピノールを用いた多参照一、二電子励起型 (MRSD (12,20)) 関数
- ② 12 電子, 24 スピノールを用いた多参照一電子励起型 (MRS (12,24)) 関数
- ③ 12 電子, 36 スピノールを用いた多参照一電子励起型 (MRS (12,36)) 関数

励起の元となる親配置には、DHF 配置, 4 つの HOMO-LUMO 励起配置, 4 つの第 2 HOMO-LUMO 励起配置を用いている。結果を Table 1 に示す。表中の reference space CI は、参照空間内での CI 法による結果である (以後、参照空間 CI と略す)。参照空間 CI 法では実験値に対して 0.5 ~ 1.0 eV 程度の誤差があるのに対し、相対論的 GMC-QDPT 法では最大で 0.14 eV の誤差と、実験値とよい一致を示している。より重要な点は、参照空間 CI 法では、参照空間による差異が大きいのに対し、GMC-QDPT 法では、参照空間依存性は最大で 0.04 eV と非常に小さいことである。本例は、限られた配置による CI 法、すなわち、いわゆる静的電子相関だけでは不十分で、動的電子相関効果を含む相対論的 GMC-QDPT 法によって、はじめて励起エネルギーが再現されることを示している。

##### 14 族元素 C, Si, Ge の p-p 励起エネルギー

第二の例は、14 族元素 C, Si, Ge の p-p 励起エネル

Table 2. Energies of the lowest terms of C, Si, and Ge atoms in  $\text{cm}^{-1}$ . The values in the parentheses are the errors in percent from experimental values.

term	reference space CI	GMC-QDPT	SO-MCQDPT <sup>a</sup>	exp. <sup>b</sup>
C				
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	0	0	0	0
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	15.48 (-5.6)	15.69 (-4.3)	13.27 (-19.1)	16.40
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	40.49 (-6.7)	41.56 (-4.2)	39.57 (-8.8)	43.40
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	12798.92 (25.6)	10323.98 (1.3)	10250.81 (0.6)	10192.63
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	20952.87 (-3.2)	21041.33 (-2.8)	21106.28 (-2.5)	21648.01
Si				
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	0	0	0	0
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	71.78 (-6.9)	74.55 (-3.3)	62.33 (-19.2)	77.11
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	208.06 (-6.8)	215.63 (-3.4)	181.26 (-18.8)	223.16
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	8586.97 (36.3)	6378.96 (1.3)	6284.01 (-0.2)	6298.85
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	14882.64 (-3.3)	14904.32 (-3.2)	14752.15 (-4.2)	15394.36
Ge				
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	0	0	0	0
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	455.95 (-19.2)	532.61 (-4.4)	443.92 (-20.3)	557.13
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	1170.59 (-17.0)	1343.99 (-4.7)	1152.07 (-18.3)	1409.96
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	9172.17 (28.7)	7197.43 (1.0)	7118.54 (-0.1)	7125.30
<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	16528.28 (1.0)	16001.39 (-2.2)	16286.67 (-0.5)	16367.33

<sup>a</sup> Reference 21. <sup>b</sup> Reference 22.

ギーである。4電子、16スピノールのCASを基に、ターゲットとする<sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, および、<sup>1</sup>S<sub>0</sub>のいずれかの波動関数のCI係数が、 $|C_I| > 10^{-4}$ を満たす電子配置からなる空間を参照空間とした。なお、スピン軌道分裂の正確な見積もりには磁氣的相互作用が重要であるため、本例では、式(7)のBreit相互作用をハミルトニアンに取り入れて計算を行っている。結果をTable 2に示す。原子においては、動的電子相関はそれほど重要ではないため、それを十分には含まない、参照空間CI法でも精度よく励起エネルギーが求められている。ただし、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>状態は例外で、25.6%~36.3%の大きな誤差が残っている。一方、GMC-QDPT法は、平均誤差が3.0%、最大誤差が4.7%で、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>状態を含めて非常に高い精度で実験値を再現している。

ここで見たように、相対論的GMC-QDPTは、重原子を含む系の電子状態を、非相対論的多参照摂動論と同じ手順を用いて、非常に良い精度で求めることができる。多状態理論である擬縮退摂動論の特性により、近接した電子状態を、個別にではなく複数同時に求めることができることも特長の一つである。また、ここに示した例

は、いずれも励起エネルギーに対する結果であるが、ポテンシャル・エネルギー曲線や分光定数の計算においても相対論的GMC-QDPTはよく機能することが示されている。

### 3.2 混合近似二次形式の計算例

3.1節で述べたように、オリジナルの相対論的GMC-QDPTは重原子系の電子状態を精度よく求めることができる。本節では、2.2節で述べた混合近似二次形式（以後、英文表記では、semi-approximate GMC-QDPTとする）においても、オリジナルと比較して十分な精度を保つことができることを、いくつかの例を用いて解説する。なお、比較対象とするオリジナルのGMC-QDPTの値は、いずれも、文献13, 15からとり、基底関数と参照空間は各文献と同一のものを用いた。

#### [PtCl<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n = 4, 6)のd-d遷移エネルギー

最初の例は、白金錯体イオン[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>のd-d遷移エネルギーである。[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は、平面正方形d<sup>8</sup>錯体の典型的



Table 3. *d-d* Excitation energy of [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in eV

state	reference space CI	semi-approx. GMC-QDPT	full approx. GMC-QDPT	GMC-QDPT <sup>a</sup>	TDDFT <sup>b</sup>	band	exp.
1A <sub>1g</sub>	2.13	2.06	1.80	1.98	2.30		
1A <sub>2g</sub>	2.20	2.14	1.89	2.06	2.34		
1E <sub>g</sub>	2.24	2.20	1.89	2.11	2.38	1	2.06–2.14 (peak value: 2.12)
1B <sub>2g</sub>	2.31	2.46	2.00	2.40	2.49	2	2.16–2.29 (2.24)
1B <sub>1g</sub>	2.59	2.55	2.19	2.47	2.59	} 3	2.42–2.60 (2.57)
2E <sub>g</sub>	2.63	2.64	2.26	2.56	2.69		
2A <sub>1g</sub>	3.15	2.83	2.55	2.72	2.98	} 4	2.84–3.05 (2.97)
3E <sub>g</sub>	3.19	3.01	2.71	2.94	3.03		
2A <sub>2g</sub>	3.54	3.20	2.98	3.10	3.19		
2B <sub>2g</sub>	3.49	3.43	3.17	3.38	3.43	5	3.08–3.33 (3.23)
4E <sub>g</sub>	3.85	3.60	3.39	3.54	3.50	} 6	3.41–3.91 (3.67)
2B <sub>1g</sub>	3.89	3.86	3.55	3.82	3.53		

<sup>a</sup> Reference 15. <sup>b</sup> Reference 23.

な電子構造をもっている。計算に用いた参照関数は、やや複雑で、20電子、26スピノールを用いた多参照一電子励起型 (MRS (20,26)) 関数を使用しているが、まず、親配置としてDHF配置と20電子、22スピノールに対する一電子配置を取った上で、4スピノールを加えて、一電子励起によって生成した空間の関数を用いた。後で使用するためこれを、[HF+S (20,22)]+S (20,26)と略記する。やや複雑な構成になったのは、スピノール最適化効果を一電子励起によって取り入れたためである (スピノールの最適化、すなわち、MCSCF法は行っていないことに注意)。

結果をTable 3に示している。参照空間CI法の結果、オリジナル相対論的GMC-QDPTの結果、すべての項を式(10)で近似した結果 (英文表記では、full approximate GMC-QDPTとする)、混合近似二次形式の結果を、また、参照用として時間依存密度汎関数 (time-dependent density functional theory; TDDFT) の結果を実験値とともに載せている。混合近似二次形式の励起エネルギーは実験値とよい一致を示している。最大および平均誤差は、それぞれ、0.22 eVと0.11 eVである。オリジナルGMC-QDPTとの比較でも、誤差は0.1 eV以下となっている。すべての項を近似した結果も、オリジナルとの比較ではそれほど誤差は大きくない。しかしながら、全体的に励起エネルギーを過小評価気味で、オリジナルとの誤差は

最大で0.4 eVに達する。

同系統のイオンである[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>の*d-d*遷移エネルギーをTable 4に挙げた。[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>は、正八面体*d*<sup>6</sup>錯体の典型例である。比較できる実験値が少ないが、これらの実験値についてはよい一致を示している。表では、参照関数の重みも同時に示した。この量は、摂動の(0+1)次の波動関数に占める参照 (ゼロ次) 関数の割合を表している。具体的には以下の式で定義される量である。

$$W_{\text{ref}} = \frac{\langle \Psi_{\text{ref}} | \Psi_{\text{ref}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{ref}} + \Psi^{(1)} | \Psi_{\text{ref}} + \Psi^{(1)} \rangle} = \left[ 1 + \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \right]^{-1} \quad (12)$$

摂動論は、その本質から、摂動が小さいものとして級数を打ち切る理論であるため、計算の質を評価するのに使われる。摂動補正Ψ<sup>(1)</sup>が小さく、W<sub>ref</sub>が1に近いほど質が良いことになる。また、異なる計算をした場合には、それぞれのW<sub>ref</sub>が互いに近ければ、計算の質も同程度であることを示す。Table 3中の数値は、基底状態が87.4%、励起状態が80.0~82.3%で全体として高く、また、数値のばらつきも小さく計算の質がそろっていることを示している。

## I<sub>2</sub>分子のポテンシャル・エネルギー曲線

次に、混合近似二次形式が、単一の分子構造でのエ

Table 4.  $d-d$  Excitation energies of  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  in eV

state	reference space CI	semi-approx. GMC-QDPT	reference weight	TDDFT <sup>b</sup>	exp.
1E <sub>g</sub>	3.49	2.25	(87.4%) <sup>a</sup> 81.4%	2.43	
1T <sub>2g</sub>	3.57	2.31	81.1%	2.50	2.23
1T <sub>1g</sub>	3.62	2.36	81.4%	2.49	
1A <sub>2g</sub>	4.16	2.72	82.3%	2.63	
2T <sub>1g</sub>	4.17	2.78	81.7%	2.72	2.64
2E <sub>g</sub>	4.42	2.95	80.7%	2.74	
2T <sub>2g</sub>	4.56	3.07	80.5%	2.73	
3T <sub>1g</sub>	4.53	3.07	81.2%	2.79	
2A <sub>2g</sub>	4.66	3.15	80.0%	2.88	
3T <sub>2g</sub>	5.05	3.50	80.9%	2.87	3.51

<sup>a</sup> The reference weight of the ground state. <sup>b</sup> Reference 24.

エネルギーだけでなく、ポテンシャル・エネルギー曲面についても記述可能であることを示す例としてI<sub>2</sub>分子のポテンシャル・エネルギー曲線を示す。オリジナルGMC-QDPTの表式に現れるエネルギー分母  $E_N^{(0)} - E_I^{(0)}$  と混合近似二次形式に現れる  $E_N^{(0)} - E_I^{(0)}$  では、一般に  $E_N^{(0)} - E_I^{(0)}$  の方が絶対値が小さく、侵入状態問題は混合近似二次形式の方がより大きい。特に、電子配置のエネルギーが近接する平衡構造から離れた構造での振る舞いが重要である。

Figure 3にいくつかの手法による基底状態のポテンシャル・エネルギー曲線を示す。参照空間には、10電子、12スピノールのCAS波動関数を基にCI係数が、 $|C_I| > 10^{-4}$ を満たす電子配置からなる空間を用いた。なお、単状態の計算であるためGMC-PTと表記する。DHF法の結果、MP2の結果が、定性的にも正しくない結果を与えているのに対し、多配置の計算である参照空間CI、オリジナルGMC-PT、すべてを近似したGMC-PT、および、混合近似二次形式は、いずれも、定性的に正しい曲線を与えている。オリジナルGMC-PTと比較して、混合近似二次形式はほぼ同じ曲線を与え、グラフ上ではほとんど区別ができない。一方、すべての項を近似したGMC-PTは平衡構造から離れるとエネルギーを若干過小評価している。

Table 5は同じ計算により算出した分光定数である。ポテンシャル・エネルギー曲線と同様に、混合近似二次形

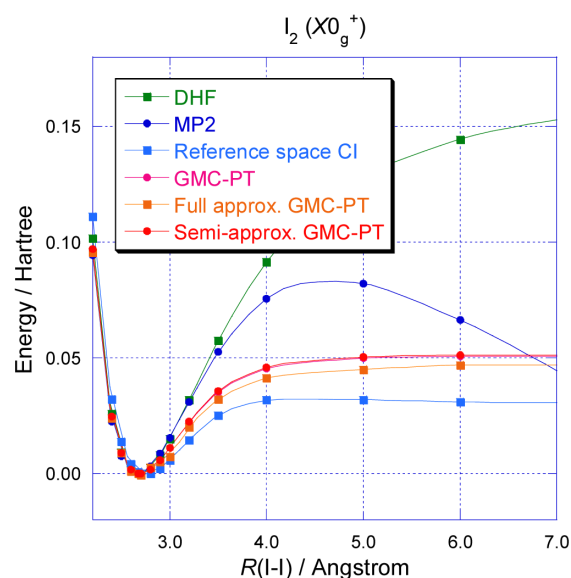


Figure 3. Potential energy curves of I<sub>2</sub> molecule. The bottoms of the curves are adjusted to be zero.

式は、オリジナルGMC-PTときわめてよく一致し、一方、すべてを近似したGMC-PTは、実験値との比較において劣る結果である。

#### 混合近似二次形式の計算効率

本節(3.2節)の最後に、混合近似二次形式の計算効率について示す。Table 6は、本節で述べた $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ と3.1節で述べたCH<sub>3</sub>Iについて、オリジナルGMC-QDPT、混

Table 5. Spectroscopic constants of I<sub>2</sub> molecule

method	$r_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
DHF	2.69	221	–
MP2	2.67	211	–
reference space CI	2.75	168	0.83
GMC-PT	2.70	205	1.41
full approx. GMC-PT	2.68	244	1.28
semi-approx. GMC-PT	2.70	205	1.41
Fock space CCSD <sup>a</sup>	2.69	214	1.47
exp.	2.67	214.5	1.56

<sup>a</sup> Reference 25.Table 6. CPU time for the [Pt(Cl)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> and CH<sub>3</sub>I calculations in seconds

excitation type <sup>a</sup>	[PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>			CH <sub>3</sub> I		
	GMC-QDPT	semi-approx. GMC-QDPT	full approx. GMC-QDPT	GMC-QDPT	semi-approx. GMC-QDPT	full approx. GMC-QDPT
1. (aa)→(aa)	3.52	3.52	5.04	2.70	2.70	3.47
2. (cc)→(aa)	0.42	0.42	} 139.98	0.77	0.77	} 32.51
3. (ca)→(aa)	3.03	3.03		1.72	1.72	
4. (aa)→(av)	11.91	11.91		5.15	5.15	
5. (aa)→(vv)	165.17	165.17		19.51	19.51	
6. (cc)→(av)	27.39	} 11.59		23.28	} 2.87	
7. (ca)→(av)	30.82		17.47			
8. (cc)→(vv)	131.97	0.08	0.08	99.81	0.01	0.01
9. (ca)→(vv)	620.50	2.79	2.78	143.27	0.30	0.30
total time	994.72	198.51	147.87	313.68	33.02	36.28
speedup	1	5.01	6.73	1	9.50	8.65

<sup>a</sup> The symbols c, a, and v in the excitation types denote core, active, and virtual spinors, respectively.

合近似二次形式，すべての項を式(10)で近似したGMC-QDPTによる計算時間を比較したものである。Intel Core i7-2600 (3.4 GHz) プロセッサ上で10回測定したCPU時間の平均値を記している。

Table 6によれば，混合二次形式は，オリジナルGMC-QDPTと比較して，[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>では5.01倍，CH<sub>3</sub>Iでは9.50倍高速である。すべての項を近似したGMC-QDPTの高速化はそれぞれ6.73倍，8.65倍なので，第6～9型のみ近似によって十分な高速化が達成されていることがわかる。また，計算時間には，数値計算だけでなく， $\langle M | p^+ r^+ s q | N \rangle$  などSlater行列式間の結合係数の生成に要する時間も含まれる。

計算時間の内訳を見ると，オリジナルGMC-QDPTで

は，[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>，CH<sub>3</sub>Iのいずれでも，空スピノールへ二電子が励起する第5, 8, 9型の計算が時間の大部分を占めている。混合近似二次形式では，このうち第8, 9型の計算時間が近似によって大きく減少し，[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>では1/262，CH<sub>3</sub>Iでは1/784となっている。すなわち，計算時間の主要項が高速な近似項で置き換えられていることが，全体の効率化に寄与している。

なお，計算効率は，コア，活性，空スピノールの数など計算の条件に依存する。ここで示した例が必ずしも一般的な計算効率を示すわけではないことに留意する必要がある。



Table 7. Spectroscopic constants of BrH molecule<sup>a</sup>

	reference space CI	GCI-PT (DHF spinors)	MCSCF	GMC-PT (MCSCF spinors)	exp.
$r_e/\text{\AA}$	1.430	1.410	1.426	1.407	1.414
$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	2505	2663	2616	2687	2648.98
$D_e/\text{eV}$	3.21	3.70	3.16	3.57	3.76

<sup>a</sup> Koga, Tatewaki, and Matsuoka basis set [27].

### 3.3 スピノール最適化の効果

最後に多配置 (MC) SCF 法によるスピノール最適化の効果について簡単に紹介する。

前節までの結果は、すべて、DHF 法によるスピノールを用いたものである。GMC-QDPT のような多参照摂動論では、参照関数を決定する参照空間 CI 計算、二次の摂動計算の二つの段階でスピノールの不十分さが修正される。特に、一電子励起を含む CI はスピノール最適化効果がある程度含むため、参照空間に適切な一電子励起が含まれていれば、スピノールの差異が結果に与える影響は比較的小さい。しかしながら、スピノール最適化効果を十分に含むためには活性スピノール数を相当数取る必要があり、コンパクトな活性空間を用いるためには、MCSCF 法によるスピノール最適化は重要である。

四成分の相対論的 MCSCF 法は、Thyssen らによって定式化され計算されている [26] が、我々は、計算の容易な、凍結スピノールを利用した MCSCF 法を用いている。凍結スピノール MCSCF 法は、スピノール空間を制限した MCSCF 法の一つで、開殻部分を構成するのに必要なスピノールのみを最適化する。摂動計算まで含めた、より具体的な手順は以下である。

- ① DHF 計算により、MCSCF 計算の初期スピノールを決定する。
- ② 開殻部分を構成するのに必要なスピノール以外を凍結して、MCSCF 計算を行う。DHF 法の負エネルギースピノール、および、コア・スピノールと空スピノールの大部分は凍結される。
- ③ 凍結したコア・スピノール、空スピノールを解凍し、GMC-QDPT 計算を行う。

手順②の MCSCF 計算の主な目的は、開殻部分を構成することである。そのため、電子相関効果は十分には含まれず、また、スピノール最適化効果は限定されている。これらは、凍結を解除した GMC-QDPT 計算によって回復される。四成分の相対論的 MCSCF 法の計算は、非相

対論的 MCSCF 法の計算と比較して、収束性の困難さ、計算量の多さに非常に大きな違いがあるが、最適化するスピノール空間を限定することによって、直交する DHF スピノールを基底として使用できること、必要な分子積分が計算機メモリー上で処理可能なほど低減されることなどの利点がある。なお、凍結したスピノールは、DHF 解のまま GMC-QDPT 計算に使用されるため、①の DHF 計算も、初期設定に止まらず、スピノール決定の重要な手順の一部である。

Table 7 は、BrH 分子の分光定数について、DHF スピノール、MCSCF スピノールによって計算したものを比較した表である。参照空間は、6 電子、12 スピノールから構成した DHF+SD 空間である。表から明らかなように、いずれのスピノールを用いた分光定数も実験値と比較的よく一致していることがわかる。このように、BrH 分子のように対称性がよく、基底状態のみが関わる量であれば、GMC-PT の結果の差異は小さいと言える。

一方、Table 8 は、I<sub>2</sub> 分子の垂直励起エネルギーについて二種のスピノールを用いて比較した表で、スピノール最適化によって差異が生じる例である。参照空間は、8 電子、12 スピノールから構成した MRSD 空間を用いた。計算した励起エネルギーの実験値に対する平均絶対誤差は、DHF スピノールの場合には 0.32 eV であるのに対し、MCSCF スピノールの場合には 0.13 eV である。励起状態を含む開殻系の計算には、MCSCF 法によるスピノール最適化によって結果の改善がみられる場合が多いと考えられる。

## 4 おわりに

本稿では、相対論的 GMC-QDPT 法、および、相対論的 GMC-QDPT への効率的かつ精度の良い近似である混合近似二次形式について、新たな結果も含めて計算例をいくつか紹介した。混合近似二次形式は、相対論的

Table 8. Vertical excitation energies of I<sub>2</sub> molecule in eV<sup>a</sup>

state	reference space CI	GMC-QDPT (DHF spinors)	MCSCF	GMC-QDPT (MCSCF spinors)	exp.
2 <sub>u</sub>	1.92	1.31	1.79	1.50	1.69
1 <sub>u</sub>	2.11	1.48	1.98	1.67	1.84
0 <sub>u</sub> <sup>+</sup>	2.46	1.91	2.35	2.14	2.13
0 <sub>u</sub> <sup>-</sup>	2.65	1.93	2.79	2.09	2.37
1 <sub>u</sub>	2.88	2.30	2.76	2.49	2.49
MAD <sup>b</sup>		0.32		0.13	

<sup>a</sup> Dyall's double zeta polarization basis set [28]. <sup>b</sup> Mean absolute deviation.

GMC-QDPTに現れる二次の有効ハミルトニアンの中の、コア・スピノールから空スピノールへの励起に係る項を、伝統的な擬縮退摂動論の項で近似するものであった。混合近似二次形式によって計算された励起エネルギー、ポテンシャル・エネルギー曲線は、オリジナルの相対論的GMC-QDPT、および、実験値ともよく一致した。

第2節でも述べたように、スピノールが決定されていれば、no-virtual-pair近似により負エネルギー解を除外する限り、四成分法の理論的構成は、非相対論的な手法と本質的な差異はない。実際、相対論的GMC-QDPTにおいて、非相対論的GMC-QDPTの理論的成果が利用されている。これまでに、多くの手法が四成分法に拡張されているが、多参照理論については、いまだ非相対論的理論と同じように計算できる状況には至っていない。その一つの要因は、開殻系、励起状態のスピノールを定める相対論的MCSCF法が、理論的な側面はともかく、実際的な計算法において未整備であることである。現在、効率的かつ安定的に解が得られるMCSCF法を求めて、我々のグループでも、凍結スピノールORMAS (occupation restricted multiple active space) SCF法などの開発が進行中である。

## 参考文献

- [1] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).
- [2] H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, **99**, 7983 (1993). [[CrossRef](#)]
- [3] H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 372 (1993). [[CrossRef](#)]
- [4] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 374 (1992). [[CrossRef](#)]
- [5] K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 397 (1992). [[CrossRef](#)]
- [6] I. Shavitt, L. R. Redmon, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5711 (1980), and references therein. [[CrossRef](#)]
- [7] K. Freed, *Lecture Notes in Chemistry* (Springer, Berlin, 1989), Vol. 52, p. 1, and references therein.
- [8] H. Nakano, R. Uchiyama, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, **23**, 1166 (2002). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [9] M. J. Vilkas, K. Koc, Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 68 (1998). [[CrossRef](#)]
- [10] R. K. Chaudhuri, K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **122**, 204111 (2005). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [11] M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A*, **69**, 062503 (2004). [[CrossRef](#)]
- [12] M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A*, **72**, 032512 (2005). [[CrossRef](#)]
- [13] M. Miyajima, Y. Watanabe, H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, **124**, 044101 (2006). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [14] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 164 (2007). [[CrossRef](#)]
- [15] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, Y. Kawashima, H. Nakano, *J. Chem. Theory Comp.*, **7**, 998 (2011). [[CrossRef](#)]
- [16] M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **125**, 234110 (2006). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [17] T. H. Schucan, H. A. Weidenmuller, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **76**, 483 (1973). [[CrossRef](#)]
- [18] H. A. Witek, Y.-K. Choe, J. P. Finley, K. Hirao, *J. Comp. Chem.*, **23**, 957 (2002). [[CrossRef](#)]

- [19] D. Ajitha, D. G. Fedorov, J. P. Finley, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7068 (2002). [[CrossRef](#)]
- [20] A. Gedanken, M. D. Rowe, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 39 (1975). [[CrossRef](#)]
- [21] D. G. Fedorov, J. P. Finley, *Phys. Rev. A*, **64**, 042502 (2001). [[CrossRef](#)]
- [22] National Institute of Standards and Technology (NIST), Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/> and references therein.
- [23] F. Wang, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **123**, 194102 (2005). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [24] F. Wang, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **123**, 154102 (2005). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [25] L. Visscher, E. Eliav, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9720 (2001). [[CrossRef](#)]
- [26] J. Thyssen, T. Fleig, H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **129**, 034109 (2008). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [27] T. Koga, H. Tatewaki, O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3561 (2001). [[CrossRef](#)]
- [28] K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, **108**, 335 (2002). [[CrossRef](#)]

## Relativistic Multireference Perturbation Theory and Its Semi-Approximate Second-Order Form

Satoshi SUZUKI, Ryo EBISUZAKI, Yoshihiro WATANABE and Haruyuki NAKANO\*

Department of Chemistry, Graduate School of Sciences, Kyushu University,  
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan  
\*e-mail: [nakano@chem.kyushu-univ.jp](mailto:nakano@chem.kyushu-univ.jp)

The four-component relativistic general multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory (GMC-QDPT) and its applications to some atomic and molecular systems are reviewed. An efficient and accurate approximation to the relativistic GMC-QDPT is also presented. In the approximation, the terms including core to virtual excitations in the second-order effective Hamiltonian are replaced with those of the conventional quasidegenerate perturbation theory. The approximation form, which we call *semi-approximate second-order form*, is applied to some molecular systems. The computed excitation energies and potential energy curves were in good agreement with the original GMC-QDPT values as well as available experimental data.

**Keywords:** Multireference perturbation theory, Relativistic GMC-QDPT, Semi-approximate second-order form, Semi-approximate GMC-QDPT, Frozen spinor MCSCF method