

2B1b

大規模・高精度相対論的量子化学理論の開発(3) :

スピン依存相互作用の局所ユニタリー変換

○清野 淳司¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

¹ 早大先進理工, ² 早大理工研, ³ JST-CREST

j.seino@kurenai.waseda.jp

【緒言】我々は大規模・高精度相対論的量子化学理論の開発を目指して一連の研究を行ってきた^{1,2}。基盤となる理論は1電子Diracハミルトニアンを完全にブロック対角化する無限次Douglas-Kroll (IODK) 変換を、多電子系へと拡張したIODK/IODK法³である。我々はこれまでIODK/IODK法の高速度のために局所ユニタリー変換(LUT)法⁴を提案してきた。また大規模化を目指して分割統治(D&C)法との組み合わせも検討してきた。しかし、これまで相対論的ハミルトニアンのうちスピンに依存しない項に対してのみの理論・プログラム開発であった。そこで本発表では特にスピン依存相互作用に着目して、局所ユニタリー変換の精度と計算効率を議論する。

【理論】IODK/IODK法では4成分Dirac-CoulombハミルトニアンにIODK変換 U を施す。LUT法は相対論効果の局所性に注目し、まず U に関して、それぞれの部分系を原子 A, B, \dots として $U \approx [U^A \oplus U^B \oplus \dots]$ と近似する。さらにスピン依存相互作用について、カットオフ半径 τ よりも大きな原子間距離をもつ相互作用は無視できるほど小さいため、非相対論と同様 0 とする。このとき1電子スピン依存相互作用に関する行列形式は、

$$\langle \chi_\mu^A | \mathbf{H}_2^{\text{LUT,SD}} | \chi_\nu^B \rangle \approx \begin{cases} \langle \chi_\mu^A | \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N^{\text{SD}} | \chi_\nu^B \rangle & (A = B \text{ or } A \neq B, R_{AB} \leq \tau) \\ 0 & (A \neq B, R_{AB} > \tau) \end{cases} \quad (1)$$

となる。ここで演算子 \mathbf{V}^{SD} はIODK変換されたスピン依存項である。また2電子スピン依存相互作用のIODK変換に対しても同様の手続きにより高速化を図った。

【結果と考察】表1に閉殻 X_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) および開殻三重項 X_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) のSCFエネルギーを示す。本稿では特に1電子項に対するIODK変換(IODK/C)の結果のみ示している。ハミルトニアンとして通常のスピン非依存(SF-)またはスピン依存(SD-)IODK/C、およびスピン依存項に関してのみLUTを用いた手法(LUT-SD-IODK/C)を用いた。またカットオフ半径 τ として $0.0, \infty$ を採用した。 ΔE はSD-IODK/Cからの絶対誤差を示す。この結果 $\tau = 0.0$ でも最大誤差が 0.013 mE_h と非常に高精度であり、 $\tau = \infty$ ではさらに誤差が小さくなることが確認された。またスピン状態と無関係に、高精度なスピン依存相互作用の記述が可能である。

Table 1. SCF energies in several diatomic molecules (E_h).

H	SF-IODK/C		LUT-SD-IODK/C				SD-IODK/C
	E	$\Delta E/\text{mE}_h$	$\tau = 0.0$		$\tau = \infty$		E
	E	$\Delta E/\text{mE}_h$	E	$\Delta E/\text{mE}_h$	E	$\Delta E/\text{mE}_h$	E
Br ₂	-5209.023184	177.850	-5209.201042	0.008	-5209.201037	0.003	-5209.201034
I ₂	-14225.726216	2661.639	-14228.387867	0.013	-14228.387862	0.007	-14228.387855
Se ₂	-4856.249523	146.335	-4856.395865	0.008	-4856.395862	0.004	-4856.395858
Te ₂	-13581.748352	2331.029	-13584.079394	0.013	-13584.079390	0.010	-13584.079380

当日はより大きな分子系における計算効率と2電子ハミルトニアンに対する局所ユニタリー変換の精度についても議論する予定である。

【参考文献】[1] 清野淳司、中井浩巳、第4回分子科学討論会、1E09. [2] 清野淳司、中井浩巳、第14回理論化学討論会、3E1b. [3] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [4] J. Seino and H. Nakai, submitted.

FC LSE 法の解法としての AB 行列法

○中嶋 浩之¹, 中辻 博¹¹ 量子化学研究協会研究所, JST-CREST

h.nakashima@qcri.or.jp

我々は、Free Complement Local Schrödinger Equation (FC LSE) 法を用い、様々な原子・分子の精密なシュレーディンガー解を求めてきた[1,2]。FC LSE 法の計算プロセスを以下に示す。

1. ハミルトニアンに基づく完員関数の生成 (IC 波動関数): $\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)]\psi_n$
2. FC 波動関数: $\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}$ (完員関数: ϕ_i , 未知数: $c_i^{(n)}$, M_n : 未知数の数 (次元))
3. LSE 方程式: $H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu)$ (\mathbf{r}_μ : N 電子サンプリング点)
 - ・ **AB 行列法:** $\mathbf{Ac} = \mathbf{EBc}$ ($A_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)$, $B_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)$)
 - ・ **HS 行列法:** $\mathbf{Hc} = \mathbf{ESc}$ ($H_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) H \phi_j(\mathbf{r}_\mu)$, $S_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \phi_j(\mathbf{r}_\mu)$)

これまでは、多くのサンプリング点を用いる HS 行列法により、変分解に近い解を得る手法を用いてきた。一方、AB 行列法は LSE 法のオリジナル理論[2]に基づく正当な解法で、正方行列であるため点の重みにも依存しないという特徴を持つ。AB 行列法では、どのような完員関数でも取り扱うことができ、また未知数: $c_i^{(n)}$ の決定に正確な波動関数が満たす様々な必要条件を連立することもできる。FC LSE 法で最も計算時間のかかるステップは、 N 電子反対称化を伴う $\phi_i(\mathbf{r}_\mu)$ と $H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)$ を評価する部位であるが、AB 行列法でサンプリング点の数を大きく減らすことができれば、計算時間の大きな短縮に繋がられる。

AB 行列法では、波動関数の 'Potentially exactness' が非常に重要である。 ψ が正確な波動関数の構造を持っている場合は M_n 個の必要条件で解が得られる。現実的には M_n 個の条件のみで安定な解を得ることは難しいが、より優れた必要条件を利用することで少ない条件で十分な精度を得ることができる。本研究ではこのような十分条件と必要条件の相補的關係を考慮し、AB 行列法で安定な解を得る手法について考察した。まずは、FC 法によりできるだけ正確な波動関数の構造を持った完員関数を構築し、必要条件としてサンプリング点の線形結合による線形独立な点の構築や、微分シュレーディンガー方程式の連立条件等を検討した。

表 1 に、Be 原子(Order: $n_1=5, n_{12}=4$ (次元: 2101))と LiH 分子(Order: $n=4$ (次元: 2996))に AB 行列法を適用した計算結果を示す。繰り返し手法により点の線形結合を作り、収束の判定には H-square error を用いた。Be では 4579 個の生のサンプリング点のみで、 10^5 の点を用いた HS 法とほぼ等価な mH 以上の精度で正しい解を得ることができた。LiH でも 3862 個の点のみで同等の精度の解を得た。収束の加速・判定やより優れた必要条件の導入など、いくつかの計算手法的な課題が残っているが、AB 行列法の可能性を示唆することができた。当日はより大きな原子・分子系に適用した結果も示す。

表 1. AB 行列法を利用した計算結果

Be					LiH				
Iter.	Sampling	H-square error	Energy (a.u.)	$\Delta E = E(\text{LSE}) - E(\text{Exact})$	Iter.	Sampling	H-square error	Energy (a.u.)	$\Delta E = E(\text{LSE}) - E(\text{Exact})$
1	2101	3.47×10^{-2}	-14.681 68	-1.43×10^{-2}	1	2996	3.47×10^{-2}	-8.077 549	-7.02×10^{-3}
5	3429	8.02×10^{-3}	-14.668 12	-7.70×10^{-4}	10	3622	2.43×10^{-2}	-8.069 142	1.39×10^{-3}
10	4579	4.52×10^{-3}	-14.666 55	8.00×10^{-4}	15	3862	1.58×10^{-2}	-8.069 716	8.17×10^{-4}
HS 法	100000	3.02×10^{-3}	-14.669 25	-1.90×10^{-3}	100000	100000	5.04×10^{-3}	-8.069 713	8.20×10^{-4}
Exact			-14.667 35					-8.070 533	

References: [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). A. Bande, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 347 (2010).

2B3a

Rigged QED に基づく原子核・電子の時間発展シミュレーション

瀬波 大土、宮里 敏秀、高田 崇二郎、池田 裕治、立花 明知¹

京大院工

senami@me.kyoto-u.ac.jp

QED にゲージ不変性を保った形で原子核を追加した Rigged QED[1] に基づいて系の時間発展を調べる計算コードの開発を行っている。これまで、QED は摂動計算による自由粒子の散乱過程や磁気双極子の予言等で非常に大きな成功をもたらしている。ただし、それらの成功は自由粒子が漸近場として存在するとの仮定が非常に良い場合に限定されている。しかし、原子や分子中の電子や原子核は束縛状態としてしか記述できない。束縛状態の記述については、これまでペーテ・サルピーターの方法や NRQED[2] による記述等があり一定の成果を上げているが、まだまだ満足いく段階に達していない。

そのような状況を踏まえて、我々は場の理論の枠組みで束縛状態の電子・原子核に加えて光子も共に生成消滅演算子で記述して時間発展を取り扱う計算コードの開発に取り組んでいる。本研究では電子と原子核はシュレディンガー場として記述することとする、この枠組みは Primary Rigged QED と呼ばれている。電子・原子核場の時間発展は Heisenberg 描像に基づいて生成・消滅演算子の時間発展として記述される。具体的には $t = 0$ における演算子の多項式を用いて時刻 t の演算子を展開し、その多項式の係数を各時刻で計算するという手法を用いる。実はこの時間発展を正しく計算することは容易ではない。時間発展のステップ数に応じて、多項式中の高次の項の組合せの寄与が入ってくるため、展開に用いなくてはならない多項式の種類が急速に増える。このため、1 ステップを計算する際に要する演算時間も増大するし、それらの情報を記録するデータ自体も巨大に膨れ上がる。そのため本研究では同種粒子の演算子を 3 次まで、これより高次の項や異種粒子の演算子は期待値を取って定数によって置き換えるか無視するかして計算を行う。同種粒子の演算子を 3 次まで取り入れることによって交換相関の効果を実験的な形で取り入れている。相互作用がある系の時間発展の計算はある意味では、くりこみ定数を計算している側面がある。QED では漸近場を仮定してくりこみを行っていたが、本研究が対象とするような束縛状態に対する漸近場を先に定義することは不可能である。本研究では粒子数保存に基づいた波動関数くりこみを計算の各ステップに行き、場の再定義を行うことにより計算によって生じる発散を防ぐという手法を用いた。しかし、課題として場の演算子の交換・反交換関係が十分に保存せず、相互作用により乱れていくことがあげられる。今後、質量くりこみと結合定数くりこみを適切に実行する手法を開発して場の演算子がよく定義されたものとしていくことが急務である。

本発表では、水素やリチウムからなる簡単な原子や分子の系の時間発展計算についての計算結果について紹介する。光子との相互作用による電子・原子核の密度変化と展開に用いる基底関数への依存性、また特に原子核の質量数の違いにより、原子核はボーズ粒子であるかフェルミ粒子であるかが異なることによる時間発展の違いについても結果を示す。また密度変化の周波数成分について議論を行い、演算子の交換関係のずれの時間発展と相互作用の強さについての結果を示す。また、これらの結果を通じて、どのような近似が有効であるか議論する。特に電子・原子核の発展に伴う仮想光子の計算に用いる近似について紹介する。また、このような計算は非常に計算量や途中で蓄えるデータが多いものであるため、どのような取捨選択を行うかに注意が必要である。

[1] A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

[2] W. E. Caswell and G. P. Lepage, Phys. Lett. **167B**, 437 (1986).

¹akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

2B4a

Rigged QED による原子核運動の時間発展シミュレーション

○市川和秀¹、福田将大¹、立花明知¹

¹ 京大院工

kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

光と物質の量子系の時間変化のシミュレーションは、従来では時間依存シュレディンガー方程式やディラック方程式に古典的な電磁場を入れるという手法や、量子化された光子場と物質場を用いるが相互作用が単純化されたハミルトニアンを用いるという手法で行われていた。光と物質の相互作用を記述する理論でいまのところ最も正確と考えられているのは量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) であるが、われわれはこの理論に基づいて時間変化をシミュレートすることが重要であると考え、計算方法の研究を行ってきた。この方法は Rigged QED [1] という原子核をシュレディンガー場として含む理論に基づいており、特に、原子分子系への適用を念頭において、束縛状態に則して場の演算子を展開することと、時間変化を非摂動的に数値計算するというところを行っている。このような理論的手法の開発により新しい現象を予言できることが期待できる。

より具体的には以下の様な方法を用いている。電子陽電子を表すディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$ のように電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ で展開し、原子核を表すシュレディンガー場を $\hat{\chi}_a(ct, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_S} \hat{c}_{ai}(t) \chi_{ai}(\vec{r})$ のように原子核 a の消滅演算子 $\hat{c}_{ai}(t)$ で展開する。それぞれの生成消滅演算子を用いて励起演算子 $\hat{E}_{pqd} \equiv \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^d}$ と $\hat{C}_{aij} \equiv \hat{c}_{ai}^\dagger \hat{c}_{aj}$ を定義する。電荷密度演算子など物理量の演算子はこれら励起演算子で表され、ハイゼンベルグ形式で時間発展を計算する。しかし、演算子の時間発展を計算してから初期状態 $|\Phi\rangle$ で期待値をとることを数値的に行う事は計算量が大きくなりすぎてしまうため、演算子の時間発展の式を次のような密度

行列 $\mathcal{E}_{pqd}(t) \equiv \langle \Phi | : \hat{E}_{pqd}(t) : | \Phi \rangle$ と $\mathcal{C}_{aij}(t) \equiv \langle \Phi | : \hat{C}_{aij}(t) : | \Phi \rangle$ の時間発展の式に近似することを行う。得られた結果の例として、ボルン・オッペンハイマー近似などいくつかの近似の下での数値計算により、電荷密度に図1のような高速の振動が見られ、この「電子-陽電子振動」は、仮想電子陽電子対生成と対消滅に起因していると考えられる。この振動が原子核運動によってどうなるか、またその時の原子核の運動の様子をシミュレートする。

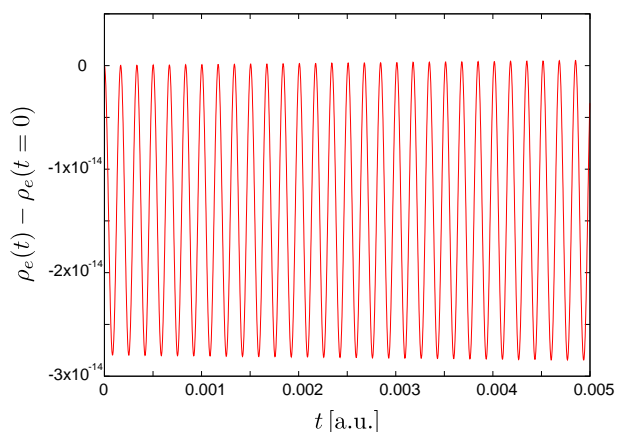


図 1: 水素原子の $(x, y, z) = (1, 0, 0)$ における電子電荷密度の時間変化。初期値からの変化がプロットされている。原子単位系が使用されている。初期状態に光子が無いことを仮定している。[2]

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem., published online. [DOI: 10.1002/qua.24087]