

## Tailored CC2 法の開発と励起状態への応用

(阪大院・基礎工)

○木下 朋子, 中野 雅由

【序】第一原理的(ab initio)量子化学は、物質科学において欠かせないツールとなって久しい。種々の分子種の物性予測、実験で得られた各種スペクトルデータの解析、結果の解釈などに量子化学は日常的に使用されている。近年のコンピュータテクノロジーの進歩に伴い、量子化学への期待はさらに高まり、従来は不可能と考えられてきた、生体分子やナノマテリアルへの応用が現在非常に盛んである。このように量子化学で取り扱う分子の多様化と巨大化が進むなかで、我々は計算コストと精度、そして汎用性をバランスよく追及する手法の開発を行ってきた。本発表ではこれまでに開発した Tailored Coupled Cluster 法をより大規模な計算へ拡張することを目指して、CC2 法への応用を試みる。

【手法】 Coupled Cluster (CC) 法は精密電子状態計算においてもっとも信頼性の高い量子化学計算の一つである。しかしながら、静的電子相関の取り込みが重要となる擬縮退を含んだ系では、これらの単参照 CC 法は数値的に不安定になることが知られている。そこで我々は、動的相関の効率的取り込みが可能な CC 法と静的相関の計算に有用な CAS-CI 法を組み合わせ、Tailored CC (TCC)法を開発した<sup>[1,2]</sup>。

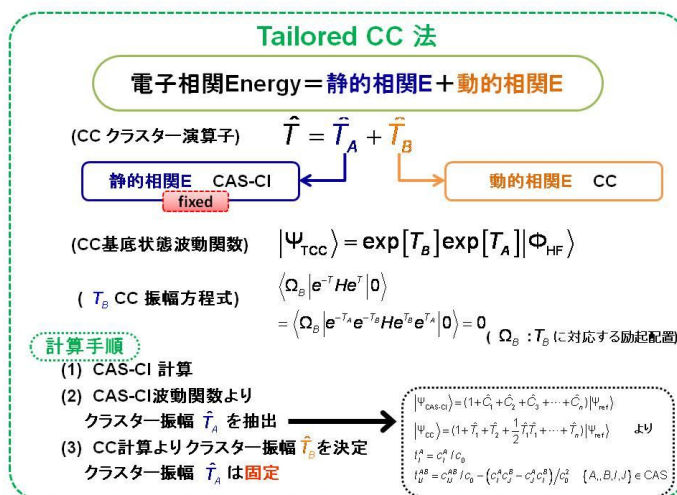


Fig.1 Tailored CC 法の概要

単参照 CC 法における擬縮退系の数値不安定性は膨大な計算コストを必要とする多参照配置法でなくては改善できないとされる。しかしながら、開発された TCC 法は、擬縮退系の例である  $N_2$  分子の解離に関して、通常の CC 法で必要とされる計算資源で、定性的、定量的な記述を与えることに成功した。

TCC 法が必要とする計算コストはベースとなる CC 法の計算コストと同等である。これまでは CCSD レベルの手法をベースに Tailoring 法の開発を行ってきた。このため、TCCSD 法は、基底関数の数を  $N$  とした場合、CCSD と同じ  $N^6$  の手法である。そこで本研究では、CC 法として、要求される計算資源がより少ない、 $N^6$  の方法である Christiansen らの CC2 法<sup>[3]</sup>を採用することで、より計算コストを抑えた Tailored CC2 (TCC2)法の開発を行う。この TCC2 法は TCCSD 法と同様に、擬縮退を含んだ系に対する CC2 法の数値的不安定性を改善することが期待できる。

【数値結果】 TCC2 法の開発、実装を行い、数値特性について検討を行った。単参照 CC 法では記述が困難である共役系の典型的な計算例として、エチレン( $C_2H_4$ )分子のねじれ構造を取り上げ、計算を行っ

た (Fig.2)。基底関数は cc-pVDZ を使用し、平面の幾何構造には実験値  $R_{CC}=1.3390 \text{ \AA}$ 、 $R_{CH}=1.0856 \text{ \AA}$ 、 $\angle_{HCH}=117.6^\circ$  を用いた。TCC 計算に必要な CI 計算には  $\pi$ 、 $\pi^*$  軌道を取り入れた 2 電子 2 軌道のアクティブスペース[(2,2)と表記]を採用している。Fig.2 の横軸は二つのメチレン(CH<sub>2</sub>)部分間のねじれ角を表しており、縦軸はねじれ角  $\theta = 0^\circ$  に対する相対エネルギーである。

単参照配置法である RHF 法(○)、MP2 法(×)、CC2 法(◇)、CCSD 法(◊)では、ねじれ角  $\theta = 90^\circ$  のときに非物理的な鋭いカスプが存在する。これは  $\theta = 90^\circ$  付近で分子が擬縮重状態にあることに起因する。これを表現するには一般的に  $(\pi)^2$ 、と  $(\pi^*)^2$  の 2 つの状態を取り入れた多参照法が必要となる。これら結合、反結合性軌道を取り入れた CI(2,2)法(●)によるポテンシャルは  $\theta = 90^\circ$  付近でゆるやかとなる。今回開発を行った、TCC2 法(●)では単参照法であるにもかかわらず、カスプは見られず、定性的に正しい結果が得られている。また、ねじれ運動に対するエネルギー障壁は、TCC2 法では 0.115 Hartree という値が得られた(Table.1)。この値は多参照配置の高精度計算(MR-DCI)による結果、0.100 Hartree、とよく一致し、他の手法の結果と比べても TCC2 法がより高精度計算結果に近い結果を与えることがわかる。以上より TCC2 法は TCCSD 法と同様に、通常の単参照 CC 法とほぼ同じ計算コストで数値的不安定性を改善し、多参照配置法の結果をよく再現できることが判明した。

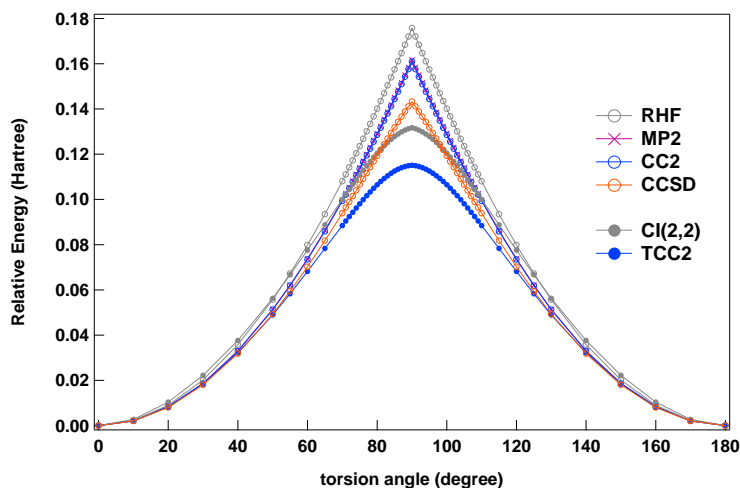


Fig.2 エチレン分子のポテンシャルエネルギー曲線

Table.1 エチレン分子のねじれ運動に対する障壁エネルギー

	RHF	MP2	CC2	CCSD	CI(2,2)	<b>TCC2</b>	MRDCI <sup>[3]</sup>
$\Delta E$	0.176	0.162	0.160	0.143	0.132	<b>0.115</b>	0.100

(Hartree)

また CC2 法は、基底状態のみならず、励起エネルギー、遷移モーメントなどの物理量の計算に有用であるため、大規模な擬縮退系の励起状態への適用が期待できる。TCC2 法の励起状態への拡張については当日発表する予定である。

[1] T. Kinoshita, O. Hino, R. J. Bartlett J. Chem. Phys., 123, 074106, (2005)

[2] O. Hino, T. Kinoshita, G. K.-L. Chan, R. J. Bartlett J. Chem. Phys. 124, 114311, (2006)

[3] O. Christiansen, H. Koch and P. Jørgensen, Chem. Phys. Letters, 243, 409, (1995)

[4] B. Gemein and S. D. Peyerimhoff, J. Phys. Chem. 100, 19257, (1996)