

1E07

2成分相対論的 coupled-cluster 法の開発：分子の基底および励起状態への適用
(理研 AICS) 秋永宜伸, 中嶋隆人

Development of two-component relativistic coupled-cluster method: Application to molecular ground- and excited states

(RIKEN AICS) Yoshinobu Akinaga and Takahito Nakajima

【序】

重原子分子系の定量的電子状態計算では電子相関効果と相対論効果の両方を考慮することが必要である。スピン-軌道 (SO) 相互作用が顕著な系では、2成分スピノルに基づいた2成分法を用いることで、SO相互作用による状態分裂や項間交差等を表現出来る。複数のグループによって2成分または4成分 coupled-cluster (CC) 法の開発が行われ、重原子分子系の高精度計算に適用されてきたが[1]、励起状態への適用は少ない。本研究では、分子の励起状態への適用を主眼として、SO相互作用を考慮した2成分スピン-軌道 CC (SOCC) 法の開発と実装を行った。

【手法の詳細】

基底状態の2成分 SOCC 波動関数は、2成分 SOHF (spin-orbit Hartree-Fock) 波動関数を参照関数とした複素 CC 波動関数である。スカラー相対論効果と SO 相互作用は SOHF 波動関数生成の際に考慮される。本研究では基底状態の SOCC 方程式に加えて、励起状態およびイオン化ポテンシャルの計算を行うために2成分 EE-EOM-SOCC (excitation-energy equation-of-motion SOCC) と2成分 IP-EOM-SOCC (ionization-potential equation-of-motion SOCC) 方程式、および電子物性の計算に向けた応答方程式 (Λ 方程式、 Z 方程式) の実装を、ダイアグラム手法に基づいたコード自動生成[2]を用いて行った。

【計算結果】

1成分 EE-EOM-SR (scalar-relativistic) CCSD および2成分 EE-EOM-SOCCSD 法による AuH と TIH 分子の垂直励起エネルギーを Table 1 に、1成分 IP-EOM-SRCCSD および2成分 IP-EOM-SOCCSD 法による OsO₄ 分子のイオン化ポテンシャルを Table 2 に示す。重原子(Au, Tl, Os)には DK3-Gen-TK + NoSeC-V-TZP を使い、Au および Tl については diffuse 関数を加えた。H, O 原子にはそれぞれ Sapporo-DZP + diffuse 基底と cc-pVDZ

基底を用い, 分子構造には実験値を用いた ($R(\text{Au-H}) = 1.524 \text{ \AA}$, $R(\text{Tl-H}) = 1.870 \text{ \AA}$, $R(\text{Os-O}) = 1.711 \text{ \AA}$, OsO_4 は T_d 構造を仮定). Scalar 相対論効果は3次 DK 法で, SO 相互作用は Screened-nuclear SO (DK1) 近似で考慮した. 各種物性値の結果は当日発表する.

Table 1: 遷移金属水素化物の垂直励起エネルギー (eV)

AuH					TlH							
SRCCSD	SOCCSD	[3]	Exptl.	SRCCSD	SOCCSD	[4]	[5]	Exptl.				
State	State			State	State							
$^3\Sigma^+$	3.02	0^-	2.94	3.18	$^3\Pi$	2.30	0^-	2.08	2.06	2.20		
		1	2.97	3.19			0^+	2.25	2.12	2.27	2.18	
$^1\Sigma^+$	3.65	0^+	3.46	3.20	3.43		1	2.67				
							2	2.78	2.70	2.81		
						$^1\Pi$	2.83	1	3.00	2.90	2.88	3.00

Table 2: OsO_4 分子のイオン化ポテンシャル (eV)

SRCCSD	SOCCSD	[6]	Exptl.		
State	State				
$^1^2T_1$	12.56	U'	12.52	12.40	12.35
		E''	12.60	12.43	

参考文献

- [1] For example, L. Visscher, T. J. Lee, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8769; H. S. Nataraj, M. Kállay, L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 234109; L. K. Sørensen, J. Olsen, T. Fleig, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 214102.
- [2] M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 2945.
- [3] REP-CI results from P. A. Christiansen, K. Balasubramanian, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 5087.
- [4] SOCIEX results from F. Rakowitz, C. M. Marian, *Chem. Phys.*, **225** (1997) 223.
- [5] SO-MRMP results from H. A. Witek, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 8015.
- [6] SO-RESC-CASPT2 results from T. Nakajima, K. Koga, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 10142.