

## 3P095

2成分相対論的 coupled-cluster 法の開発と基底・励起状態への適用  
(理研 AICS) ○秋永宜伸, 中嶋隆人

Two-component relativistic coupled-cluster method for ground and excited states of  
molecules

(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、励起状態への適用は少ない。我々はこれまで、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てきた。本発表では、3電子励起以上の高次電子相関効果を考慮した結果を中心とした報告を行う。

### 【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、励起エネルギーおよびイオン化ポテンシャル計算のための2成分 CC Jacobian 行列対角化、ならびに電子物性の計算に向けた応答方程式 ( $\Lambda$ 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[1]を用いて行った。

### 【計算結果】

Table 1 に示すのは Zn, Cd, Hg 原子の S-P 遷移に由来する 12 状態 ( $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1P_1$ ) について、DK3-Gen-TK/NOSec-V-TZP + diffuse 基底関数系を用いた2成分 SOCCSD および SOCCSDT 計算で得られた励起エネルギーおよび分裂幅の実験値に対する平均および最大誤差である。特に Zn 原子について、3電子励起を考慮することによる顕著な改善が見られる。スカラー相対論効果は3次 DK 法で、SO 相互作用は Screened-nuclear SO 近似で考慮した。

Table 2 および Fig. 1 には、同様の手法で得られた TIH の垂直励起エネルギーとポテンシャル曲線をそれぞれ示す。SO 相互作用と 3 電子励起の考慮により、結合距離の広範囲において、正しい挙動を再現することに成功している。当日は、その他の物性値ならびにイオン化スペクトルについても発表する予定である。

Table 1: SOCCSD および SOCCSDT による、12 族遷移金属原子の S-P 励起エネルギーおよび SO 分裂計算値の誤差 (eV)

		励起エネルギー		SO 分裂	
		SOCCSD	SOCCSDT	SOCCSD	SOCCSDT
平均誤差	Zn	0.109	0.048	0.026	0.014
	Cd	0.100	0.119	0.018	0.007
	Hg	0.096	0.070	0.084	0.064
最大誤差	Zn	0.135	0.062	0.100	0.050
	Cd	0.120	0.131	0.059	0.014
	Hg	0.139	0.124	0.114	0.112

Table 2. TIH の励起エネルギー (eV)

State	SOCCSD	SOCCSDT	Exptl.
0-	2.11	2.12	n/a
0+(II)	2.17	2.18	2.20
1(I)	2.27	2.27	n/a
2	2.61	2.61	n/a
1(II)	2.96	2.96	3.00

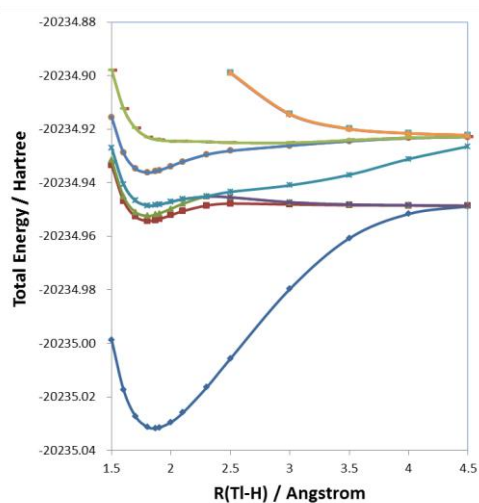


Fig. 1 SOCCSDT による TIH のポテンシャル曲線

参考文献

- [1] M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 2945.