4P-121

4 成分相対論的多配置 SCF 関数に基づく多参照摂動論

([1] 九大院理, [2] 京大福井セ) ○溝上貴寛 [1], 鈴木聡 [2], 井上頌基 [1], 渡邉祥弘 [1], 中野晴之 [1]

Multireference Perturbation Theory
with Four-component Relativistic Multiconfiguration SCF Wavefunctions

([1] Kyushu Univ. [2] FIFC, Kyoto Univ.) ○Takahiro Mizokami[1], Satoshi Suzuki[2], Nobuki Inoue[1], Yoshihiro Watanabe[1], and Haruyuki Nakano[1]

【序論】

重原子を含む系の物性について高精度な計算を行うには、電子相関効果と相対論効果の両方を取り込んだ理論が必要である。これをみたす理論の一つとして多参照摂動論が挙げられる。これまで我々は 4 成分相対論的多参照多状態摂動論（相対論的 GMC-QDPT[1-3]）を提案し、この手法により高精度な計算が可能であることを確かめてきた。しかしながら、参照とする波動関数を構成するスピノールは、Dirac-Hartree-Fock 法によるもの、および、最適化するスピノール空間を HOMO, LUMO 近傍に制限した多配置 SCF 法によるものであり、適用される系が限定されたものであった。

本研究では参照とする波動関数として positron orbital を含む全空間でスピノールを最適化した 4 成分相対論的多配置 SCF 関数を用いた多参照摂動論を実装し、数値的な検証を行った。

【計算方法】

本要旨では二重項の開殻系である TeH 分子についてのみ触れる。基底状態について計算を行い、それぞれの手法についてのポテンシャルエネルギー曲線を作成した。Te は原子番号 52 番の比較的重い原子であり、計算を行うには相対論効果を考慮することが望ましい。参照とする多配置 SCF 波動関数として 4 成分相対論的 CASSCF 関数を用い、DIRAC13[4] により計算を行った。なお、active space として、3 電子 3 軌道による CAS を選択した。また、基底関数として、Te に対して uncontract の Dyall の triple-zeta 基底を、H に対して uncontract の cc-pVTZ 基底をそれぞれ用いた。

【計算結果】

TeH 分子の基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示した。横軸は Te 原子と H 原子間の核間距離（Å）、縦軸は最もエネルギーが低い点からの全エネルギーの差（Hartree）である。Dirac-Hatree-Fock 法でのポテンシャルエネルギー曲線（HF）は 3.5 Å 付近で不連続となり、他の状態と入れ替わっていることを示唆している。さらに動的相関を加えた摂動法の計算（MP2）を行っても、滑らかな曲線は得られなかった。一方、CASSCF 法によるポテンシャルエネルギー曲線（MCSCF）は 5.0 Å までの全ての距離で滑らかな曲線が得られている。CASSCF 関数を基に動的相関を加えた多参照摂動法の曲線（MRPT）も同様の結果を示しており、TeH 分子は静的相関の影響が大きく、多参照の計算を行う必要があるといえる。

また、表 1 に各計算手法での平衡核間距離（R_e）と調和振動波数（ω_e）の値を示した。これを見ると多参照摂動法の結果は平衡核間距離については CASSCF 法に近いものであるのに対し、一方で調和振動波数については CASSCF 法とはおよそ 100 cm^{-1} だけ離れたものとなっている。非相

対論的な計算では多配置 SCF 法は動的相関の記述に欠けていることが知られており、動的相関を含めなければ定性的にも適切な計算結果が得られない研究例も報告されている [5]。今回の計算結果でも、CASSCF 法と多参照摂動法における調和振動波数の差は、多配置 SCF 法の動的相関の不足を補っている多参照摂動法の特長が表れたものであると予想される。

その他の分子の結果については当日発表する。

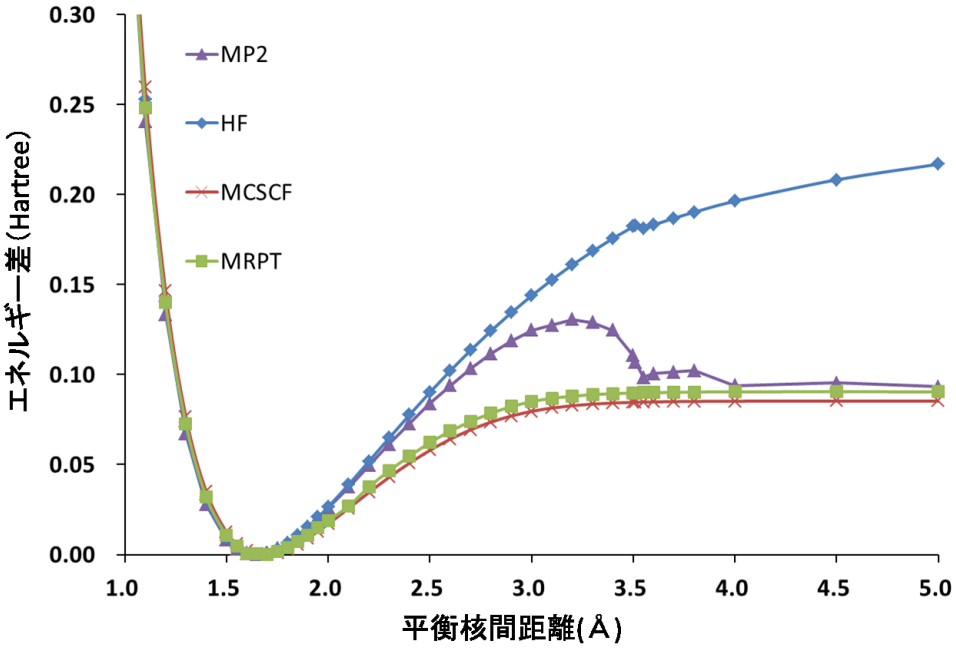

図 1　TeH 分子の基底状態のポテンシャルエネルギー曲線

	R_e(Å)	ω_e(cm $^{-1}$)
HF	1.648	2222
MP2	1.641	2177
MCSCF	1.684	1999
MRPT	1.690	2101

表 1　平衡核間距離（R_e）と調和振動波数（ω_e）の各計算法の比較

[1]M.Miyajima, Y.Watanabe, H.Nakano, *J.Chem.Phys.* **124**, 044101 (2006)

[2]R.Ebisuzaki, Y.Watanabe,H.Nakano, *Chem.Phys.Lett.* **442**, 164 (2007)

[3]R.Ebisuzaki, Y.Watanabe, Y.Kawashima, H.Nakano, *J.Chem.Theory Comput.* **7**, 998 (2011)

[4]DIRAC, Release DIRAC13.2 (2014) T.Saue, L.Visscher, H.J.A.Jensen, R.Bast

[5]K.R.Glaesemann, M.S.Gordon, H.Nakano, *Phys.Chem.Chem.Phys*, **1**, 967 (1999)