

松岡登行、清野淳司、染野秀介、波田雅彦

首都大学東京 理工学研究科

【緒言】 重原子を含む系におけるエネルギー準位のシフトや分裂など、化学現象における相対論効果の重要性が認識されており、多様な元素を含む系に適用可能な定量的計算方法の開発が、量子化学の課題となっている。我々は、相対論的基礎方程式に基づいた電子相関理論による、分子の基底及び電子励起状態の計算法を開発しており、今回は、ハミルトニアンにスピン軌道(SO)相互作用を導入した、Coupled-cluster singles and doubles (CCSD)法、及び Equation-of-motion CCSD (EOM-CCSD)法について報告する。

【方法】 ハミルトニアンには非相対論的ハミルトニアン \hat{H}_0 に、Breit-Pauli 近似の SO 相互作用項を加えた次式を用いた。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}$$

$$\hat{H}_{SO} = -\frac{i}{2c^2} \sum_{N=1}^{nucl} \sum_{I=1}^{elec} \frac{Z_N}{r_{IN}^3} (\mathbf{r}_{IN} \times \nabla_I) \cdot \mathbf{s}_I + \frac{i}{2c^2} \sum_{I=1}^{elec} \sum_{J=1}^{elec} \frac{1}{r_{IJ}^3} (\mathbf{r}_{IJ} \times \nabla_I) \cdot (\mathbf{s}_I + 2\mathbf{s}_J)$$

参照関数の計算法は、ハミルトニアンにスピン演算子が含まれることから、一般化非制限 Hartree-Fock (GUHF)法を用いた。GUHF 分子軌道による積分変換を行い、CCSD 法で電子相関を含む基底状態、EOM-CCSD 法で励起状態の波動関数を求めた。

【テスト計算】 H_2O と H_2S の基底状態(S_0)と 4 つの最安定励起状態(T_1, S_1)の電子状態を求め、遷移エネルギーと遷移双極子モーメントを計算した。SO 相互作用を入れることで、三重項状態が分裂し、一重項-三重項間で遷移モーメントの値が非ゼロになっていることがわかる。より高精度な相対論的ハミルトニアンを用いた結果についても当日発表する予定である。

表 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$ の EOM-CCSD 計算 (6-31G 基底関数、基底状態 S_0 を 0、励起状態 T_1 を 1, 2, 3、 S_1 を 4 と表す。)

H ₂ O : SO相互作用なし						H ₂ S : SO相互作用なし					
電子遷移	Transition energy (eV)		Transition Moment			電子遷移	Transition energy (eV)		Transition Moment		
	x	y	z	x	y		z				
0 1	7.65757	0.00000	0.00000	0.00000	0 1	6.48131	0.00000	0.00000	0.00000		
0 2	7.65757	0.00000	0.00000	0.00000	0 2	6.48131	0.00000	0.00000	0.00000		
0 3	7.65757	0.00000	0.00000	0.00000	0 3	6.48131	0.00000	0.00000	0.00000		
0 4	8.39356	0.25502	0.00000	0.00000	0 4	6.93641	0.00000	0.00000	0.00000		
1 4	0.73599	0.00000	0.00000	0.00000	1 4	0.45510	0.00000	0.00000	0.00000		
2 4	0.73599	0.00000	0.00000	0.00000	2 4	0.45510	0.00000	0.00000	0.00000		
3 4	0.73599	0.00000	0.00000	0.00000	3 4	0.45510	0.00000	0.00000	0.00000		
H ₂ O : SO相互作用あり						H ₂ S : SO相互作用あり					
電子遷移	Transition energy (eV)		Transition Moment			電子遷移	Transition energy (eV)		Transition Moment		
	x	y	z	x	y		z				
0 1	7.65754	0.00000	0.00000	0.00000	0 1	6.48077	0.00000	0.00000	0.00690		
0 2	7.65754	0.00000	0.00164	0.00000	0 2	6.48081	0.00214	0.00000	0.00000		
0 3	7.65754	0.00000	0.00000	0.00221	0 3	6.48092	0.00000	0.01048	0.00000		
0 4	8.39352	0.23247	0.00004	0.00000	0 4	6.93382	0.00000	0.00000	0.00000		
1 4	0.73598	0.00000	0.00097	0.00000	1 4	0.45305	0.00000	0.00000	0.00000		
2 4	0.73598	0.00000	0.00000	0.00000	2 4	0.45301	0.00000	0.06323	0.00000		
3 4	0.73598	0.00056	0.00000	0.00000	3 4	0.45290	0.00677	0.00000	0.00000		