

2A2b

多参照摂動論に対するF12修正

天能精一郎 (名大院情報科学)

(tenno@is.nagoya-u.ac.jp)

多参照摂動論で動的電子相関の収束を速めるF12修正を行う。一次の波動関数は以下で表される。

$$|\Psi^{(1)}\rangle = (\hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}_X) |\Phi_{CAS}\rangle$$

ここで、 $\hat{\Omega}^{(1)}$ は通常の基底関数展開による波動演算子 (CAS-SCF参照の場合Semi-internalとExternal)、 $\hat{\Omega}_X$ は露に相関したExternal励起演算子である。

$$\hat{\Omega}_X = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ij} \langle \alpha\beta | \tilde{f}_{12} | ij \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j}$$

α, β, \dots は完全基底関数極限でのExternal軌道である。 \tilde{f}_{12} はs-波とp-波のカusp条件を同時に満たす推進演算子であり、その行列要素[1]はスレーター型ジェミナル[2,3]

$$f_{12} = -\frac{r_c}{2} \exp\left(-\frac{r_{12}}{r_c}\right)$$

を用いて以下で与えられる。

$$\langle \alpha\beta | \tilde{f}_{12} | ij \rangle = \frac{3}{4} \langle \alpha\beta | f_{12} | ij \rangle + \frac{1}{4} \langle \alpha\beta | f_{12} | ji \rangle$$

拡張されたBrillouin条件(EBC)及び、零次ハミルトニアンと $\hat{\Omega}_X$ の積に対する交換し近似を用いると、単参照理論の極限でMP2-F12/A*(SP)法[3]に対応した多参照F12修正が得られる。このF12修正の詳細と数値結果は当日紹介する。

参考文献

- [1] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121**, 117 (2004).
- [2] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett., **398**, 56 (2004).
- [3] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **126** 014108 (2007).