

## 2次・3次摂動に基づく基底・励起状態でのCCSD法へのエネルギー補正

(東大院工・フロリダ大化学) ○塩崎 亨、平尾 公彦、平田 聡

shiozaki@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

CC法およびEOM-CC法 [SAC-CI法/CC-LR法]は、それぞれ基底状態・励起状態における高精度な計算手法であり、結合クラスター演算子のランクを上げることでFCIに向かう収束列を得ることができる。しかし、計算コストは  $n$  をクラスター演算子のランクとして  $(2n+2)$  でスケールするため、化学的精度に不可欠な高いランクのクラスター演算子を導入することはしばしば困難である。したがって低い計算コストでこれらの効果を取り込むため、CC法と摂動法(もしくは摂動論的解析に基づく一部のダイアグラムの評価)の組み合わせが、現在では標準的な手法となっている。基底状態におけるCCSD(T)がその代表例である。

本研究の目的は、CCの実効ハミルトニアンに対する系統的なRayleigh-Schrödinger (RS)摂動展開から出発して、基底状態で成功している摂動補正法に対する評価を行うとともに、これらの改良を行うことにある。また依然としてCCSD(T)ほどの有効な理論のない励起状態に対してのアプローチも目的のひとつである。

RS摂動のゼロ次ハミルトニアンは

$$\bar{H}_0 = P\bar{H}P + Q\left[E_0^{(0)} + \sum f_i^j\{i^\dagger j\} + \sum f_a^b\{a^\dagger b\}\right]Q$$

で定義する[1]。ただし $\bar{H}$ はCC法の有効ハミルトニアンであり、 $P$ はEOM-CCを解く空間への射影演算子で、 $Q$ はその補空間へのものである。また $\{\}$ はnormal productを意味する。なおこの定義はMP摂動法やCIS-MP/CIS(D)摂動法と比較して自然である。本研究ではここから出発して2次摂動[2]、3次摂動[3]による基底状態のCCに対するエネルギー補正の表式を導き、Tensor Contraction Engineを利用して空間・スピン対称性を考慮した大規模並列化コードのインプリメントを行った。これらのエネルギー補正は系のサイズに対して正しい振る舞いをする。一方励起状態のエネルギーに対するRS摂動補正はそのままでは系のサイズ依存性が正しくないが、基底状態と励起状態に対する摂動補正のダイアグラムの相殺を課すことにより、正しい依存性を回復することができる。これにより同じ枠組みの中で基底状態と励起状態のエネルギーに対する摂動補正の表式を得た[3]。当日は詳細な定義とともにいくつかのベンチマークの結果を発表する。

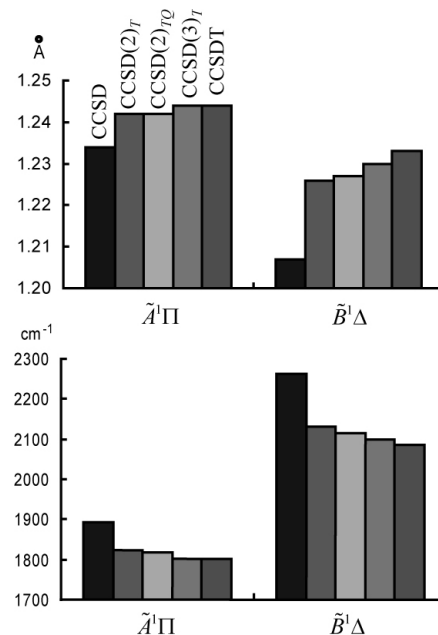


Fig. CH<sup>+</sup>の励起状態の結合距離(上)と調和振動数(下)。

[1] S. Hirata, M. Nooijen, I. Grabowski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **114**, 3919

[2] S. Hirata, P.-D. Fan, A. A. Auer, M. Nooijen, and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **121**, 12197

[3] T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, *submitted*