

2P072

内殻イオン化・励起状態の記述に適した Scaled 基底関数系の開発

(豊田中研) ○白井聡一, 倉本圭

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】X線光電子分光法(XPS)、X線吸収微細構造(XAFS)や電子エネルギー損失スペクトル(EELS)は内殻イオン化・励起スペクトルを計測し、対象とする分子における元素種別、原子価数、結合状態、分子構造や電子構造に関する情報を与える分析法である。我々はこれらのスペクトルを高精度に再現する理論的手法について研究を行ってきた[1,2]。分子の内殻イオン化・励起状態を精度よく記述するには、内殻 hole 形成に伴う電子状態の変化(緩和)を、適切に扱う必要がある。この緩和の程度は、価電子イオン化・励起の場合に比して甚だ大きく、高精度な結果を得るには分極関数を含む triple ζ 型以上の基底関数系(例えば cc-pVTZ)が要求される。このように大きな基底系を用いる結果、扱える分子系規模が厳しく制限されてしまうのが現状である。しかしながら、例えば内殻イオン化状態においては、内殻 hole は所属する原子にほぼ完全に局在化している。また virtual 軌道に電子があるわけでもない。このような、いわば単純な状態を記述するのに、巨大な基底系が本質的に必要であるとは考えにくい。これまでの計算では大きな基底関数系を用いた例が報告されているが、必ずしもその必要がないことがわかってきた。そこで、本研究では内殻イオン化・励起状態の記述に適し、かつ小規模な基底関数系の開発を試みた。

【方法】内殻 hole が形成されると、有効核電荷 Z_{eff} が増大し、電子が核により強く引き付けられる結果、valence 軌道が基底状態に比して顕著に収縮する。この軌道収縮が緩和の本質である。これに対処する方法は2つ考えられる。1つは軌道指数の大きな関数を augment する方法であり、例えば cc-pVXZ(X=D, T, Q)において D \rightarrow T \rightarrow Q と upgrade することがこれに相当する。もう1つは軌道指数を増大させ、基底関数自体を収縮させる方法である。軌道指数の scale 因子は、原子ごとに Slater の規則に基づいて遮蔽定数 s を計算し、内殻 hole 形成前後の Z_{eff} の比より求める。C, N, O, F, Ar 原子について、Slater の規則にしたがって求めた遮蔽定数 s と有効核電荷 Z_{eff} および scale 因子を Table 1 にまとめた。Ar 原子は 2s, 2p 内殻 hole 形成を想定している。Slater の規則では、同じ群に属する電子による遮蔽を1個あたり 0.35(1sは0.30)としている。軌道が収縮すると、電子がより狭い空間に密集するため、valence 電子の数が変わらなくても電子同士の遮蔽が増加すると考えられる。ここでは、それによる遮蔽増加分を 0.35 とした。

【計算の詳細】元となる基底関数系を cc-pVDZ とした。Table 1 の scale 因子を出発とし、各原子の内殻イオン化状態エネルギーが最小となるように scale 因子を最適化した。CH₄, NH₃, H₂O, FH, H₂CO, Pyrrole (N 1s), Pyridine (N 1s), Ar (2p)の内殻イオン化エネルギーを、基底状態について通常の cc-pVDZ、内殻イオン化状態について scale した cc-pVDZ (Scaled cc-pVDZ)を用いて求めた。比較として cc-pVXZ(X=D, T)を用いた計算を行った。緩和を SCF、相関を MP2 により扱った。Ar では SO-MCQDPT を用いてスピン-軌道相互作用を考慮した。分子の構造は cc-pVTZ を用いた B3LYP を汎関数とする DFT により最適化したものを用いた。

Table 1 Effective nuclear charges based on Slater's rule and scaling factors for C, N, O, F and Ar atoms.

Atom	Nuclear Charge	Ground state		Core-ionized state		$Z_{\text{eff}}'/Z_{\text{eff}}$	Scaling factor $(Z_{\text{eff}}'/Z_{\text{eff}})^2$
	Z	s	Z_{eff}	s'	Z_{eff}'		
C	6.0	2.75	3.25	2.25	3.75	1.153846	1.331361
N	7.0	3.10	3.90	2.60	4.40	1.128205	1.272847
O	8.0	3.45	4.55	2.95	5.05	1.109890	1.231856
F	9.0	3.80	5.20	3.30	5.70	1.096154	1.201553
Ar	18.0	11.25	6.75	10.75	7.25	1.074074	1.153635

【結果および考察】Slater の規則に従って計算した scale 因子と最適化後の値を比較した(Table 2)。第2周期元素では、最適化前後の差は4%以内であり、有効核電荷 Z_{eff} に基づく scale 因子の見積もりがよく機能していることがわかる。一方、第3周期元素である Ar ではその差が8%以上となり、最適化前後で大きく異なった。

Scaled cc-pVDZ および cc-pVXZ(X=D,T)を用いて計算した結果を Table 3 に示す。内殻イオン化状態について Scaled cc-pVDZ を用いた場合、実験値との差異は平均 0.18eV となり、通常の cc-pVDZ による平均 1.81eV に対して格段の改善が見られた。cc-pVTZ を用いた場合の誤差は平均 0.25eV である。つまり Scaled cc-pVDZ は、double ζ 型基底関数系でありながら cc-pVTZ を用いた場合と同程度精度の計算が可能である。基底関数の総数は cc-pVTZ に対して半分以下、pyridine における計算時間は1/10以下であった。Table 4 に Ar 2p 内殻イオン化エネルギーの計算結果を示す。Scaled cc-pVDZ を用いて、2つのイオン化エネルギーの絶対値および分裂幅のいずれについても高精度な再現ができています。その他の結果は当日発表する。

Table 2 Scaling factors based on Slater's rule and optimized factors.

	Based on Slater's rule	Optimized	Ratio
C	1.331361	1.281308	96.2%
N	1.272847	1.239569	97.4%
O	1.231856	1.196902	97.2%
F	1.201553	1.166268	97.1%
Ar	1.153635	1.058651	91.8%

Table 3 Calculated and experimental core-ionization energies using Scaled cc-pVDZ and cc-pVXZ (X=D, T).

	Scaled cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	Exptl. ^a
CH ₄	290.91 (+0.05)	292.28 (+1.42)	290.50 (-0.36)	290.86
NH ₃	405.66 (+0.09)	407.27 (+1.70)	405.17 (-0.40)	405.57
H ₂ O	539.89 (+0.03)	541.74 (+1.88)	539.61 (-0.25)	539.86
FH	694.21 (+0.03)	696.27 (+2.09)	694.10 (-0.08)	694.18
H ₂ CO	294.58 (+0.11)	296.06 (+1.59)	294.24 (-0.23)	294.47
H ₂ CO	539.78 (+0.30)	541.53 (+2.05)	539.28 (-0.20)	539.48
Pyrrrole	406.64 (+0.50)	408.12 (+1.98)	406.24 (+0.10)	406.14
Pyridine	405.19 (+0.31)	406.66 (+1.78)	405.23 (+0.35)	404.88
Ave. dev.	0.18	1.81	0.25	

a. ref[3]

Table 4 Calculated and experimental Ar 2p core-ionization energies using Scaled cc-pVDZ and cc-pVXZ(X=D, T).

State	Scaled cc-pVDZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	Exptl. ^a
² P _{3/2}	249.00 (+0.40)	249.85 (+1.25)	248.51 (-0.09)	248.60
² P _{1/2}	251.03 (+0.33)	251.88 (+1.18)	250.58 (-0.12)	250.70

a. ref[4]

[1] S. Shirai, S. Yamamoto and S. Hyodo, J. Chem. Phys. **121**, 7586 (2004).

[2]第10回理論化学討論会 2P05 (2007)

[3] W. L. Jolly, *et. al.*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **31**, 433 (1984).

[4] T. D. Thomas and R. W. Shaw, Jr., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 1081 (1974).