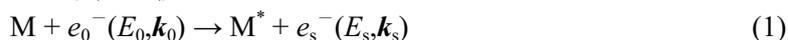


## 分子の電子励起に対する一般化振動子強度の計算法の開発

(1 東北大・多元研) ○渡辺 昇, 高橋 正彦

【序】電子非弾性散乱実験である電子エネルギー損失分光 (EELS) は、標的分子の電子励起状態を調べる上で強力な実験手法である。本分光では、EELS 断面積と一義的に関係付けられる一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) を標的への運動量移行の関数として測定することで、励起エネルギーのみでなく、波動関数の対称性や節など電子励起状態に関して豊富な情報を得ることができる。このため、様々な分子を標的とした GOS の測定がこれまで数多く行われてきた。こうした実験結果の解釈には理論計算との比較が有効であるが、分子の GOS を理論的に計算した研究は少なく、しかもその計算例の殆どが二原子分子など簡単な標的に限られている。これは、GOS に含まれる遷移行列要素を効率良く計算する手法が確立されていないことに加え、標的始状態と励起終状態双方に関して電子相関を高度に取り込む必要があり、計算が困難であることに起因している。このような背景の下、本研究では EOM-CC (Equation Of Motion – Coupled Cluster) 法に基づく理論的波動関数を用い、GOS を高精度に計算する手法を開発した。本手法に基づく理論計算と EELS 実験との比較により、複雑な分子に対してもその電子励起遷移について詳細な議論が可能となる。講演では、本手法の詳細を紹介するとともに、幾つかの分子に対する計算結果を報告する。

【理論計算】EELS 実験では、電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の強度分布を損失エネルギー  $E (=E_0 - E_s)$  と移行運動量  $K (=|\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s|)$  の関数として測定する。



入射電子エネルギー  $E_0$  が数 keV 以上の高エネルギー条件においては一般に一次 Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は、次式で定義される GOS に比例する。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f \left| \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right| \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2)$$

ここで、 $\Psi_i$  と  $\Psi_f$  はそれぞれ標的始状態と終状態の波動関数であり、式中の空間平均は標的気相分子のランダムな空間配向に起因している。分子軌道法に基づけば、(2)式は次のように変換される。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \sum_{p,q} \gamma_{pq} \langle \varphi_q(\mathbf{r}) \left| e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right| \varphi_p(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 d\Omega \quad (3)$$

(3)式中の空間平均を含む電子積分の評価は、X 線非干渉性散乱因子の計算を目的として開発した独自の解析的な手法[1]に基づき、新たに製作した計算プログラムを用いて行った。解析的な積分法を用いることにより、空間平均の評価で一般に用いられる数値積分 [2,3]の手法において問題となる数値誤差の影響を受けないことに加え、f や g 関数のような大きな角運動量を持つ基底関数についても効率良く計算を行うことができる。本手法においては、任意の理論的波動関数から導出した係数  $\gamma_{pq}$  を用いることで、様々な近似レベルにおける GOS の計算が行える。本研究では、大きな分子への適用を視野に入れ、標的波動関数としてクラスター展開法に基づく EOM-CC 法を用いた。EOM-CC 法による  $\gamma_{pq}$  の計算には、分子軌道計算パッケージ GAMESS を使用している。なお、以下に例として結果を示す  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CF}_3\text{Cl}$  に対する計算では、基底関数にそれぞれ d-aug-cc-pVTZ + O 原子 [1s, 1p, 1d] (H 原子の d 関数を除く) と aug-cc-pVDZ を用いた。

【結果と考察】 $\text{H}_2\text{O}$  の最高被占軌道から最低空軌道への電子励起である  $X^1A_1 \rightarrow A^1B_1$  遷移は、広い  $K$  領域にわたる GOS の実験値[4,5]が報告されており、比較的高精度の理論計算も行われているため、本手法の評価に絶好である。 $A^1B_1$  状態への遷移に対する GOS の理論計算を実験値と比較した結果を図 1 に示す。図には Bhanuprakash 等[2]により報告された MR-CISD 法による理論計算、及び

Giannerini 等[3]により報告された CAS/MRCISD レベルの計算も併せて表示している。光学許容遷移である本遷移は  $K = 0$  a.u. で値を持ち、移行運動量の増加とともに値が減少している。図 1(a)より、 $K$  が小さな領域において理論計算はお互いに良く一致しており、実験結果を再現していることが分かる。

移行運動量の大きな領域に着目すると、理論計算と実験は全て  $K^2 = 1.3 \sim 1.5$  a.u. において極小値を示している(図1(b))。このような極小値はリドベルグ状態への遷移に現れる特徴的なものであるが、その近傍において異なる理論計算の与える GOS の値にはお互い顕著な相違があり、用いた波動関数の精度に鋭敏であることが分かる。本研究の結果は、これまで報告された計算に比べて極小値の位置が低運動量側にシフトし、且つ、より大きな GOS の値を与えており、実験値に近づいている。これは、報告された理論計算に比べ大きな基底関数を用いたことに加え、EOM-CC 法により励起始状態、終状態ともに電子相関を精度良く取り込んだ結果によるものであると考えられる。しかしながら、 $K$  が大きな領域において理論計算は依然実験よりも小さな値を与えており、両者の不一致は本計算でも完全には解決されていない。この要因としては、理論的な問題だけでなく、Born 近似で考慮されていない projectile 電子と標的との間の高次相互作用の影響が実験に含まれている可能性も考えられる。この点を検討するため、以前開発した EELS 装置[6]を用い、高次相互作用の影響が小さな、より高い衝突エネルギー条件 ( $E_0 \sim 3$  keV) における GOS 測定を現在計画している。

比較的大きな分子に対する適用例として、 $\text{CF}_3\text{Cl}$  の最高被占軌道から最低空軌道への遷移に対する GOS の計算結果を図 2 に示す。小さな基底関数を用いた予備的な計算ではあるが、Ying 等による GOS の実験値[7]を定性的に再現している。今後、本手法を様々な分子に適用し、電子励起状態の研究を展開してゆく予定である。

### 【参考文献】

- [1] N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, S. Ten-no, and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **108**, 4545 (1998).
- [2] K. Bhanuprakash, P. Chandra, C. Chabalowski, R.J. Buenker, *Chem. Phys.* **138**, 215 (1989).
- [3] T. Giannerini, I. Borges Jr., and E. Hollauer, *J. Electron Spectrosc.* **155**, 40 (2007).
- [4] E. N. Lassette and A. Skerbele, *J. Chem. Phys.* **60**, 2464 (1974).
- [5] K. N. Klump and E. N. Lassette, *Can. J. Phys.* **53**, 1825 (1975).
- [6] M. Takahashi *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.* **112**, 107 (2000).
- [7] J. F. Ying *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 289 (1993).

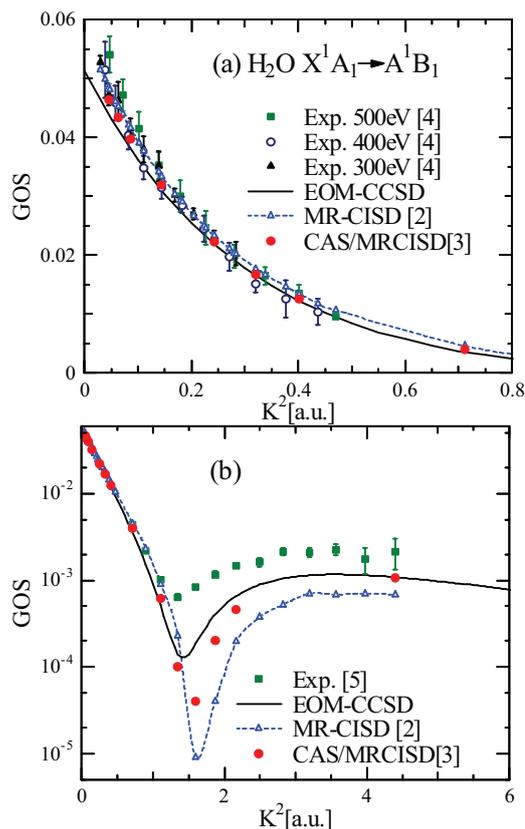


図 1:  $\text{H}_2\text{O}$  の  $X^1A_1 \rightarrow A^1B_1$  遷移に対する GOS の理論値と実験値との比較。(a)  $K$  が小さな領域と (b) 広範な  $K$  領域における log scale 表示。

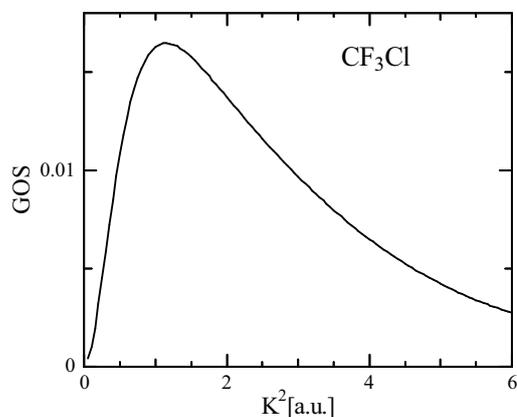


図 2:  $\text{CF}_3\text{Cl}$  の最高被占軌道から最低空軌道への電子遷移に対する GOS の理論計算。