

電子共鳴状態に関する理論的研究

¹分子研, ²総研大, ³京大ESICB○江原正博¹⁻³

Theoretical Study on Electronic Resonance States

○Masahiro Ehara¹⁻³¹*Institute for Molecular Science and Research Center for Computation Science, Japan*²*SOKENDAI, The Graduate University for Advanced Studies, Japan*³*ESICB, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 The projected complex absorbing potential (CAP)/SAC-CI method has been developed to locate electronic resonance states of molecules and molecular clusters. The target of the present approach is “shape resonance” like π^* resonances. For CAP, we developed a useful potential called “smooth Voronoi CAP”, which wraps around the molecules with a van der Waals cavity. Unlike conventional CAP, it provides stable results regarding the resonance position and width. This CAP has some advantages over the conventional box potential as they have the same symmetry as molecular systems and more importantly, can treat large molecules with asymmetric side chains and even molecular clusters without leaving any “dead space”. A disadvantage is that integrals must be computed numerically. The method has been successfully applied to relatively large systems including DNA and RNA bases and their derivatives. We also developed stabilization approach called analytic continuation of the coupling constant (ACCC) combined with SAC-CI method.

【序】 共鳴状態は少なくとも一つの緩和する経路が存在する準安定な状態であり、電子状態では、準安定アニオン、多価イオン、オージェ緩和する内殻ホール状態などがある。これらの電子共鳴状態は散乱理論、 L^2 理論、外挿法で研究されるが、複素吸収ポテンシャル法 (CAP, Complex Absorbing Potential) は L^2 理論に分類され、一般の電子相関理論を利用できる。CAP法ではハミルトニアンに複素吸収ポテンシャルを加え、外部に散乱する波動関数を吸収して束縛状態の問題に帰着し、共鳴位置と共鳴幅を計算する^[1]。この方法は様々な電子相関理論—多配置配置間相互作用法^[2]、グリーン関数法^[3]、最近ではクラスター展開法^[4-6]に実装され、応用されている。また外挿法の一つに解析接続結合定数法(ACCC, Analytic Continuation of the Coupling Constant)がある。本発表では、近年、我々が取り組んできた CAP/SAC-CI法および ACCC SAC-CI法の理論開発と応用研究について議論したい。

【方法】 電子共鳴状態を計算する方法として射影型 CAP/SAC-CI法を開発した。本方法は、準安定アニオンの形状共鳴を対象としている。開発当初は soft box ポテンシャルを用いていたが、結果に任意性があるため、最近、分子や分子クラスターを van der Waals cavity で囲むボロノイ・ポテンシャル (smooth Voronoi potential) を開発した (図1)^[7-9]。この CAP は通常の box ポテンシャルと異なり、分子系の対称性を利用でき、複雑な形状をもつ分子や分子クラスターにも適用することができる。その際、空間に「dead space」を残すことなく、原子中心の基底関数で展開された散乱波を CAP の吸収領域で適切に吸収できる。またこのポテンシャルは分子とポテンシャル間の距離の1つのパラメータ (r_{cut}) で定義でき、共鳴位置や共鳴幅の計算結果はこのパラメータ

に大きく依存しない。一方で、ポテンシャルの積分を数値的に計算する必要があり、多くの diffuse 関数を含む計算を必要とするため、計算コストは小さくない。同様のポテンシャルは強光子場の電離の問題でも採用されている^[10]。

【結果・考察】 CAP/SAC-CI 法を種々の分子の π^* 共鳴状態に系統的に適用した。具体的には、ホルムアルデヒド^[4]、分子クラスター^[7]、二重結合を含む分子^[9]、ヘテロ芳香族分子^[9]、DNA・RNA 核酸塩基とその誘導体^[11]、シアノ基をもつ分子^[12]などである。図 2 に DNA・RNA 核酸塩基の共鳴位置の理論値と電子透過スペクトルによる実験値を比較する。最低エネルギーの状態だけでなく高い π^* 共鳴状態についても実験値との一致が良く、共鳴幅に関して適切な結果が得られた。これらの理論計算では外部に散乱する波動関数を精度よく良く記述するため、十分に diffuse な基底関数を用いることが大切であり、smooth Voronoi ポテンシャルの有効性や SAC-CI 法の解法や摂動選択の影響についても詳細に調べた。電子共鳴状態の置換基効果や相互作用に関する物理化学的な知見も得ることができた。また、ACCC SAC-CI 法に関して、高次の Padé 近似を用いて安定に共鳴位置および共鳴幅を計算することに成功した(図 3)。ACCC 法についても、厳密解である complex scaling の解との比較を行い、Voronoi ポテンシャルが有効であることを確認している^[8]。最近、ACCC 法の解法に関するベンチマーク計算を実施し、安定な解法の検討を行った^[13]。

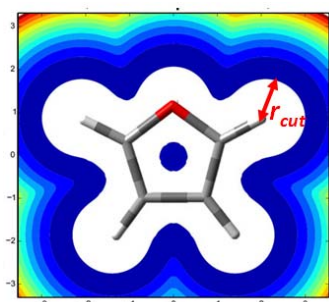


Fig. 1. Smooth Voronoi potential

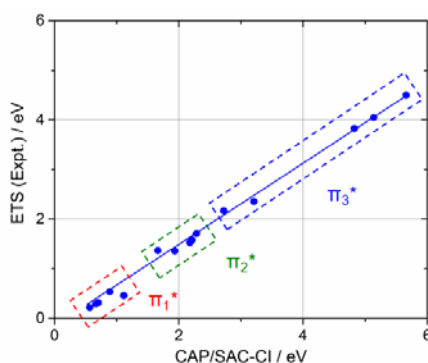


Fig. 2. Resonance position of DNA/RNA bases: theory v.s. experiment.

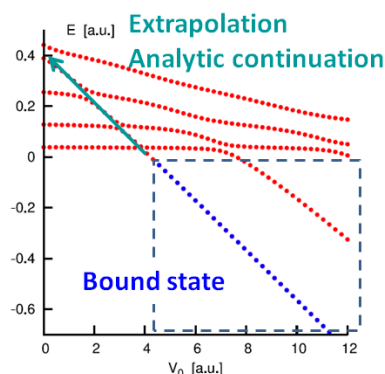


Fig. 3. Extrapolation in ACCC SAC-CI method

【まとめ】 CAP/SAC-CI 法および ACCC SAC-CI 法は、分子や分子クラスターの電子共鳴状態、特に π^* 共鳴状態を精度よく安定に計算することができる。新規に開発した smooth Voronoi ポテンシャルによって任意の形状の分子系に簡便な適用が可能となった。これまでに 20 原子程度までの分子系の π^* 共鳴状態に実績があり、0.5 eV 程度以下の誤差で実験値との一致を実現できる。一方で、 σ^* 共鳴状態、Feshbach 共鳴、内殻ホール状態などに適用するには方法のさらなる発展が必要である。

【参考文献】

- [1] U. V. Riss, H.-D. Meyer, *J. Phys. B* **26**, 4503 (1993).
- [2] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B*, **31**, 4107 (1998).
- [3] R. Santra, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **117**, 5511 (2002).
- [4] M. Ehara, T. Sommerfeld, *Chem. Phys. Lett.* **537**, 107 (2012).
- [5] A. Ghosh, N. Vaval, S. Pal, *J. Chem. Phys.* **136**, 234110 (2012).
- [6] D. Zuev, T. C. Jagau, K. B. Bravaya, E. Epifanovsky, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **141**, 024102 (2014).
- [7] T. Sommerfeld, M. Ehara, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4627 (2015).
- [8] T. Sommerfeld, M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **142**, 034105 (2015).
- [9] M. Ehara, R. Fukuda, T. Sommerfeld, *J. Comput. Chem.* **37**, 242 (2016).
- [10] P. Krause, J. A. Sonk, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **140**, 174113 (2014).
- [11] Y. Kanazawa, M. Ehara, T. Sommerfeld, *J. Phys. Chem. A* **120**, 1545 (2016).
- [12] M. Ehara, Y. Kanazawa, T. Sommerfeld, *Chem. Phys.* **482**, 169 (2017).
- [13] T. Sommerfeld, J.B. Melugin, P. Hamal, M. Ehara, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 2550 (2017).