

Open-Shell SAC 法による内殻イオン化状態、 開殻分子の基底・励起状態に関する理論的研究

(京大福井センター^a・京大院工^b) ○大塚 勇起^a, 江原 正博^b, 中辻 博^{a,b}

【序】最近、内殻イオン化の精密なシンクロトロン放射スペクトルが測定されているが、このような系に、基底状態の RHF 波動関数を参照関数とした SAC/SAC-CI 法を応用すると、内殻イオン化による大きな軌道緩和を表現するために、SAC-CI 法において、高次のイオン化演算子が必要となる。これらの状態に対して、内殻イオン化状態の ROHF 波動関数を SAC 法の参照関数とすれば、SCF の段階で軌道緩和の効果を取り込むことができ、電子状態を効率よく計算することができると考えられる。

今回は、Gaussian 03 に導入された SAC/SAC-CI プログラムを基に、MEG4/EX-MEG4 プログラムを開発し、これを利用して ROHF 波動関数を参照関数とした SAC 法を内殻イオン化状態、開殻分子の基底・励起状態に応用した。

【理論】原子、分子の基底・励起状態における電子相関を正確に取り扱うことができる Symmetry Adapted Cluster(SAC) /SAC-Configuration Interaction (CI)法[1] は様々な分子の、種々の電子状態に応用され良好な結果を得てきた。SAC 法は、クラスター展開法であるが、励起演算子を symmetry-adapted なものだけに限定し、基底状態を精度良く効率的に計算することができる。

$$\Psi^{SAC} = \exp\left(\sum_I c_I S_I^\dagger\right) |0\rangle \quad (1)$$

SAC-CI 法は SAC 法による基底状態の電子相関を利用して、励起・イオン化状態を表す。

$$\Psi^{SAC-CI} = \sum_K d_K R_K^\dagger \Psi^{SAC} \quad (2)$$

Multi-Reference(MR)-SAC[2], Mixed-Exponentially Generated (MEG)4 法[3]は、(3)式のように、SAC 法を一般化した理論であり、小分子の基底、励起状態のポテンシャル曲面に応用され、Full-CI 解との良い一致が確認されている。Open-Shell SAC 法は MR-SAC 法の参照関数を 1 つ(ROHF 波動関数)にした特別な場合である。

$$\Psi^{MR-SAC} = \exp\left(\sum_I c_I S_I^\dagger\right) \sum_K R_K^\dagger |0\rangle \quad (3)$$

【計算と結果】

1. 内殻イオン化状態

分子構造は基底状態の実験値を採用し、Basis set は Ahlrichs VTZ + polarization に Rydberg 関数(1s1p1d) と内殻の分極関数を加えたものを使用した。内殻イオン化状態の ROHF 波動関数を参照関数とした SAC 法によってイオン化状態を記述し、基底状態の RHF 波動関数を参照関数とした SAC 法とのエネルギー差でイオン化ポテンシャル(Δ SAC)を表した。SAC 法の励起演算子は基底・イオン化状態共に、singles, doubles に限定したが、Table 1 に示すように同じ基底関数を用いた Δ SCF が H₂O, HF など極端に低い値を出しているに対して、 Δ SAC による結果は、全ての分子において、実験値より少し高め値に計算された。

Table 1 1 s Ionization Potential of Small Molecules (in eV)

Molecule	Δ SCF (Δ)	Δ SAC (Δ)	Exptl.
CH ₄ (C1s ⁻¹)	290.78 (-0.12)	291.18 (+0.28)	290.90
NH ₃ (N1s ⁻¹)	405.34 (-0.26)	406.04 (+0.44)	405.60
H ₂ O (O1s ⁻¹)	539.15 (-0.73)	540.27 (+0.39)	539.88
HF (F1s ⁻¹)	693.05 (-1.17)	694.57 (+0.35)	694.22
CO (C1s ⁻¹)	296.89 (+0.76)	296.49 (+0.36)	296.13
CO (O1s ⁻¹)	541.69 (-0.70)	542.91 (+0.52)	542.39

$$\Delta\text{SAC} = E(\text{Open-Shell SAC}) - E(\text{Closed-Shell SAC})$$

$$\Delta = (\text{Theoretical I.P.}) - (\text{Exptl. I.P.})$$

2. 価電子イオン化状態

内殻イオン化と同等の計算条件において Open-Shell SAC 法を、最低イオン化状態に応用した。これらの系では、内殻イオン化の場合と比較して、イオン化による軌道の緩和は小さいと考えられる。Table 2 に示すように、Open-Shell SAC 法は、実験値と比較できる値を与え、精度は内殻イオン化の場合と同程度である。これらの状態には、1 電子イオン化を表す主配置の寄与が大きく、Open-Shell SAC 法の近似が良く成り立つためと考えられる。今回、Open-Shell SAC 法は、傾向として実験値よりも高い値を与えるが、参照関数を改良し、MR-SAC 法にすることによって、さらに記述が向上し、また、他の状態にも応用できるはずである。

Table 2 Ionization Potential of Small Molecules (in eV)

Molecule	Δ SCF (Δ)	Open-Shell SAC (Δ)	Exptl.
CH ₄ (1e ⁻¹)	13.54	14.92	13.6, 14.4
NH ₃ (3a ₁ ⁻¹)	8.92 (-1.93)	10.42 (-0.43)	10.85
H ₂ O (1b ₁ ⁻¹)	11.09 (-1.53)	12.78 (+0.16)	12.62
HF (1 π ⁻¹)	14.46 (-1.59)	16.38 (+0.33)	16.05
CO (5 σ ⁻¹)	13.32 (-0.69)	14.20 (+0.19)	14.01

3. 開殻分子の基底・励起状態

Open-Shell SAC 法を、基底状態が開殻である CN 分子の励起状態に応用した。イオン化状態と異なり基底状態、励起状態共に Open-Shell SAC 法を用いて計算している。実験による 1 π $\rightarrow$ 5 σ (SOMO) の垂直励起エネルギーは 1.315 eV に対して、 Δ SAC は 0.552 eV、 Δ SCF は、0.512 eV の値を与える。 Δ SAC では、 Δ SCF の結果を改善するが、実験値と比較してかなり低い値を出しているのは、Open-Shell SAC 法が静的な相関をうまく取り込めないためと考えられる。

当日は、他の系への応用の結果や、より詳細な結果の解析を報告する予定である。

References

- [1] H.Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2053 (1978)
H.Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329 (1979); 67, 334 (1979)
- [2] H.Nakatsuji, J. Chem. Phys., 83(2), 713 (1985)
- [3] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 95(6), 4296 (1991)