

1P106 Open-Shell SAC/SAC-CI 法の様々な系への応用

(京大福井センター) 大塚 勇起, 中辻 博

【序】分子の基底・励起状態における電子相関を取り扱うことができる Symmetry Adapted Cluster (SAC)/SAC-Configuration Interaction (CI)法は、gaussian03 において公開されている。このプログラムでは、SAC-CI 法は 1 重項から 7 重項状態まで計算可能であるが、SAC 法は 1 重項閉殻状態に限定されていた。今回は、プログラム開発を行い、SAC 法を 1 重項から 7 重項に拡張し(Open-Shell(OS) SAC 法)、OS-SAC 波動関数を基底に SAC-CI 法も 1 重項から 7 重項までの組み合わせで計算を行えるようにした(OS-SAC/SAC-CI 法)。

【理論】

SAC/SAC-CI法

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(S_I^\dagger)に限定する。

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

励起・イオン化状態は SAC-CI 法によって(2)式のように表される。

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

SAC-CI 法の近似は、一般的な励起やイオン化状態には少数の電子しか関係しないため、基底状態の電子相関の大部分は、励起・イオン化状態に移行できるという考えに基づいている。

OS-SAC/SAC-CI法

OS-SAC 波動関数は(3)式のように書かれる。これは、Multi-Reference(MR)-SAC 波動関数を single reference にした特別な場合である。

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

ここで、 $R_K^\dagger |0\rangle$ は、ROHF 波動関数、 S_I^\dagger は SAC 演算子。従来の SAC/SAC-CI 法と同様に励起・イオン化状態は SAC-CI 法によって(4)式のように表される。

$$\Psi^{SAC-CI} = \sum_K d_K R_K^\dagger \Psi^{OS-SAC} \quad (4)$$

ここで、 R_K^\dagger は SAC-CI における様々な励起演算子である。基底状態が開殻の系や、内殻励起・イオン化状態など基底状態と大きく異なる電子状態に応用するとき、OS-SAC/SAC-CI 法は、従来の SAC/SAC-CI 法と比較して良い結果が得られると期待できる。

【計算と結果】

開殻基底・励起状態

OS-SAC/SAC-CI 法を開殻系の励起状態に応用した。次に SAC/SAC-CI 法と OS-SAC/SAC-CI 法の結果の比較を示す。これらの場合は、励起状態は OS-SAC/SAC-CI 法により安定化された。

Table 1 Mg ポルフィリンカチオンの垂直励起エネルギー

	Ground state	Q バンド	B バンド
SAC/SAC-CI	-1181.875 a.u.	3.71 eV	5.50 eV
OS-SAC/SAC-CI	-1181.874 a.u.	3.54 eV	5.32 eV

励起エネルギーの差が小さいのは、共通の orbital を利用していることと、SAC 法と OS-SAC 法による基底状態の電子相関の差が小さいためと考えられる。

Table 2 BeH の垂直励起エネルギー

	Ground state	$1^2\Pi$ state	$2^2\Pi$ state
SAC/SAC-CI	-15.206610 a.u.	2.596 eV	6.558 eV
OS-SAC/SAC-CI	-15.206471 a.u.	2.533 eV	6.479 eV
Exptl.	---	2.484 eV	6.318 eV

内殻イオン化状態

最近、精密な内殻イオン化のシェイクアップスペクトルが観測されているが、基底状態の RHF を参照関数とした SAC/SAC-CI 法をこのような系に応用すると、内殻イオン化による大きな軌道緩和のため、SAC-CI 法の近似が悪くなる。結果として、SAC-CI 法において高次のイオン化演算子が必要となり、計算が困難となった。今回は、主ピークの状態を OS-SAC 法によって表し、シェイクアップ状態を、そこからの 1 重項励起として SAC-CI 法により計算した。(OS-SAC: 2 重項 → SAC-CI: 2 重項) 小分子の OS-SAC/SAC-CI 法による結果は、下の図のように実験スペクトルを精度良く再現し、ピークに帰属を与えることができた。

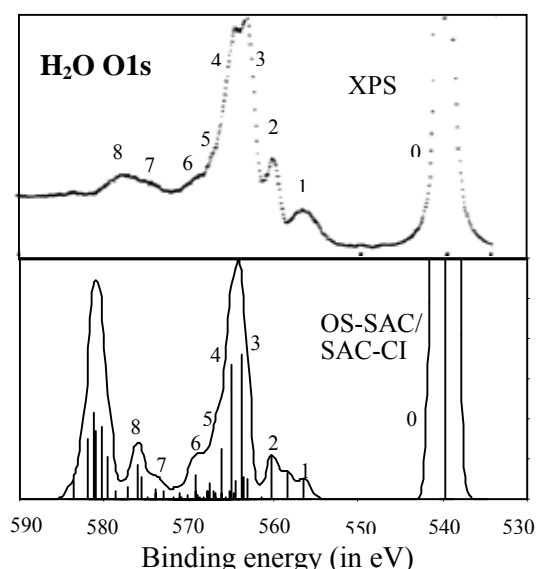


Fig. 1 H₂O O1s内殻イオン化スペクトル

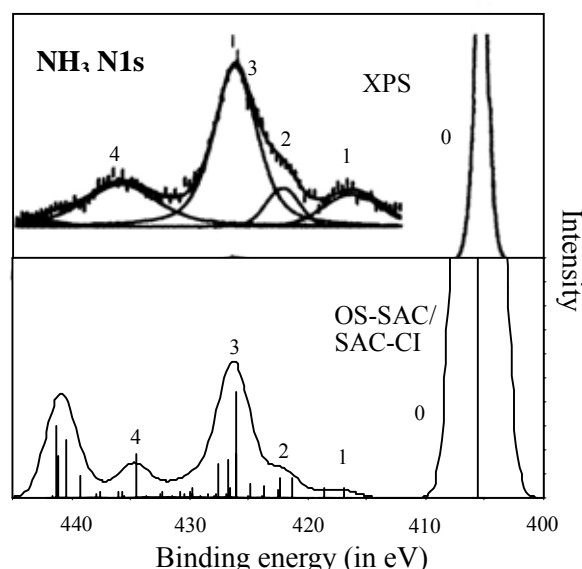


Fig.2 NH₃ N1s内殻イオン化スペクトル

内殻励起状態

内殻イオン化の主ピーク状態を OS-SAC 法によって計算し、内殻励起状態は内殻イオン化状態への電子付加状態として計算した(OS-SAC: 2 重項 → SAC-CI: 1 重項)。下の表のように、OS-SAC/SAC-CI 法の結果は、同条件の SAC/SAC-CI 法の結果を大きく改善する。OS-SAC/SAC-CI 法の結果は実験値と比較して、まだ高めに計算されているため、今後、計算条件を改良し、観測されたスペクトルの全てのピークを再現し帰属する予定である。

Table 3 小分子の (1s → 3s)励起エネルギー

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
SAC/SAC-CI	298.37 eV	419.33 eV	549.43 eV
OS-SAC/SAC-CI	287.92 eV	402.01 eV	535.39 eV
Exptl.	287.04 eV	400.66 eV	534.0 eV