

3C02 内殻電子束縛エネルギーの計算: GCS-CIに基づく多参照摂動法による方法

(豊田中研) ○白井聡一, 兵頭志明

【緒言】X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)により得られるピークの帰属やスペクトルの解釈を支援する手段として、ピークに対応する内殻電子束縛エネルギー(core electron binding energy, CEBE)を理論計算により精度よく求める方法を検討している。我々は最近、多参照摂動法の一般的な手続きに従って基底状態および内殻イオン化状態のエネルギーを各個に求め、それらの差をとることでCEBEを得る方法を提案した[1]。この方法では、状態の帰属と最適化の困難を回避する理由から空軌道を排除した極端に狭い軌道空間を参照とするため、MCSCFによる軌道の改善を必要とする。しかしながら、もし十分に広い参照空間を用いれば、軌道の改善を行うことなく緩和と相関の効果を同時に取り込み、CEBEを精度よく求めることができると考えられる。こうした方法はSCFを経ないため、変分崩壊やroot-flippingといった軌道最適化に伴う困難を原理的に生じない。一方、多参照摂動法では一般的にcomplete active space(CAS)が参照空間にとられるが、CASはactive軌道・電子の追加に伴って次元が急増するため、軌道空間の拡張には不向きである。以上の点を考慮し、今回はgeneral configuration space CI(GCS-CI)に基づく多参照摂動法GCS-CI/PTを用いてCEBEを求める方法を提案する。GCS-CI/PTは、任意の参照空間を構成できるGMC-SCF/QDPT[2]と同様の計算スキームに基づく方法であり、多電子励起を排除した低次元の参照空間を構成することができる。

【方法】GCS-CI/PTの計算スキームはGMC-SCF/QDPTのものと同じであるが、参照関数はSCFにより最適化されたものである必要はない。参照空間は配置関数の線形結合により構成する。

$$|\alpha\rangle = \sum_{A \in \text{GCS}} C_A(\alpha) |A\rangle \quad (1)$$

この参照空間に基づく多参照摂動法における2次の有効ハミルトニアンは式(2)のようになる。

$$\left(K_{\text{eff}}^{(0-2)}\right)_{\alpha\beta} = E_{\alpha}^{\text{GCS}} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{\langle \alpha | V | I \rangle \langle I | V | \beta \rangle}{E_{\beta}^{(0)} - E_I^{(0)}} + (\alpha \leftrightarrow \beta) \right\} \quad (2)$$

ここで中括弧内第2項は中括弧内第1項の α と β を入れ替えたものである。式(2)の中括弧内第1項は

$$\left(K_{\text{eff}}^{(2)}\right)_{\alpha\beta} = \sum_{I \in \text{CCAS}} \frac{\langle \alpha | V | I \rangle \langle I | V | \beta \rangle}{E_{\beta}^{(0)} - E_I^{(0)}} + \sum_{I \in \text{CCAS} \wedge I \notin \text{GCS}} \frac{\langle \alpha | V | I \rangle \langle I | V | \beta \rangle}{E_{\beta}^{(0)} - E_I^{(0)}} \quad (3)$$

と表される。式(3)の第1項は参照空間を構成する配置のうちactive軌道外への電子励起により生成する配置に関する項(external term)、第2項はactive軌道内への励起により生成する配置のうち、参照空間に含まれない配置についての項(internal term)である。GCSは任意の配置より構成することができ、CASをとることもできる。GCSがCASに一致するとき、式(3)の第2項は存在しない。

内殻イオン化状態の計算においては、目的とする内殻軌道が1つ以下の電子により占有されている配置のみを用いて参照空間を構成するものとする。内殻イオン化状態はこの空間を用いて算出される最低エネルギー状態に限定される。

【結果および考察】すべての計算において、基底関数系には Ahrlich's VTZ を用いた。

H₂O を例にとる。Active 軌道への 1~x 電子励起までの配置から構成される GCS-CIx 空間を用いて計算を行った結果、x を SD~SDTQ5678 および CAS を構成する数まで増やしても計算値はほとんど変化せず、実験値への歩み寄りも見られなかった(Table 1)。つまりこの程度の小さな軌道空間では多電子励起までを参照空間に含めても実験値に近い値を得ることはできない。

次に、参照空間を active 軌道への 1~2 電子励起に相当する配置より構成するものとし、active 軌道空間をできる限り拡張した。その結果、GCS-CISD および GCS-CISD/PT のどちらにおいても、active 軌道数の増加に伴って実験値に近づく傾向が見られ、全ての分子軌道を active 軌道に設定し、摂動計算までを行った時点においては実験値を高い精度で再現した(Table 2)。GCS-CISD による計算値は、active 軌道数を最大にしても実験値と 0.7eV 以上の差があり、摂動計算がその差を効果的に埋めていることがわかる。この計算は基底状態について最適化された軌道を使って行ったため、active 軌道数が少ない場合はイオン化状態において、摂動計算における参照空間の重みが小さな値になっている。Active 軌道の追加によって重みは徐々に増大し(intruder state の影響を受ける場合もみられるが)、全ての分子軌道を active 軌道に設定した場合は非常に高く、基底状態とほぼ同じ程度となった。つまり active 軌道空間の拡張が、用いる分子軌道の質を補っていると考えられる。

この構成の GCS に基づいて CH₄, NH₃, FH について同様の計算を行った結果(Table 3)、いずれの分子においても実験値に近い値が得られた。SCF による軌道の改善を行う方法による結果と比較すると、GCS-CISD/PT による値の方が、平均においてわずかに実験値に近いものの、どちらもピークを帰属するのに十分な精度をもつことがわかる。

[1] S. Shirai, S. Yamamoto, S. Hyodo, *submitted for publication*.

[2] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* 23, 1166 (2002).

Table 1 Calculated O 1s CEBE of H₂O by using GCS-CIx/PT method.

Number of active orbitals	x of GCS-CIx				
	SD	SDTQ	SDTQ56	SDTQ5678	CAS
10	535.31	535.23	535.26	535.21	535.21
11	536.85	536.71	536.65	536.59	536.61
12	537.89	537.68	537.68	537.65	537.65
Exp. ^a					539.86

a. W. L. Jolly, K. D. Bomben, and C. J. Eyermann, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31, 433 (1984).

Table 2 Calculated O 1s CEBE of H₂O by using GCS-CISD/PT method.

Number of active orbitals	CEBE (eV)		Reference weight (%)	
	GCS -CISD	GCST -CISD/PT	Ground state	Core-ionized state
10	552.10	534.93	97.002	71.093
11	549.57	536.32	97.791	76.821
12	547.91	537.64	98.507	81.448
13	547.14	537.81	98.838	71.533
14	546.82	538.11	98.964	82.126
15	546.51	537.69	99.115	35.161
16	544.42	539.15	99.417	94.769
17	543.00	539.58	99.635	97.127
18	542.06	539.83	99.752	98.586
19	541.19	539.83	99.853	99.173
20	540.53	539.83	99.863	99.303
21	540.58	539.85	99.866	99.339
Exp. ^a	539.86			

a. W. L. Jolly, K. D. Bomben, and C. J. Eyermann, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31, 433 (1984).

Table 3 Comparison of calculated CEBEs by GCS-CISD/PT and MRMP.

Molecule	Core Orb.	GCS-CISD/PT	MRMP ^a	Exp. ^b
CH ₄	C 1s	290.80 [*]	290.72	290.87
NH ₃	N 1s	405.43	405.33	405.57
H ₂ O	O 1s	539.85	539.82	539.86
FH	F 1s	694.13	694.18	694.18
avg.dev.		0.07	0.11	

a. from [1]

b. W. L. Jolly, K. D. Bomben, and C. J. Eyermann, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 31, 433 (1984).

* 全 27 軌道中 26 軌道を active 軌道とした値