

【緒言】SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論である。最近では、分子軌道計算プログラム Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能な状況になっている。現在我々は、SAC/SAC-CI 法のダイレクトアルゴリズムの開発を行っている。この方法により、特に **unlinked** 項の計算法が改善され、計算精度の向上と計算の効率化がなされる。今回は、ダイレクトアルゴリズム SAC/SAC-CI 法を、いくつかの系の励起状態の計算に応用しその結果を中心に報告する。

【理論的背景】ダイレクトアルゴリズムは、配置間相互作用法 (CI) やクラスター展開法 (CC) のモダンな計算アルゴリズムである。ダイレクト法とは、ハミルトニアン行列をあらわに作らず、分子積分と繰り返し解法の係数ベクトルから、次回の繰り返しに必要な量 (**sigma-vector**) を直接計算する方法である。MO レベルで、分子積分と係数ベクトルを参照する MO driven アルゴリズムが、一般的に最も効率の良い方法である。一方、現在の SAC/SAC-CI プログラム (Gaussian 03 版) では、計算精度と、系の大きさに対する要求に幅広く対応するために、励起演算子の摂動選択を採用している。これは、電子相関を記述する 2 電子励起演算子のうち、エネルギーに対する 2 次摂動の寄与がある閾値以上である演算子のみを計算に含める近似法である。閾値の設定により、計算次元と精度が調整可能であるため、計算対象となる系の大きさや、基底関数の選び方に、大きな自由度が与えられる。摂動選択法の導入により SAC/SAC-CI 法は、これまで、小分子の高精度理論スペクトロスコーピーから、光合成細菌の生物量子化学まで、様々な系に広く応用されている。

SAC/SAC-CI 法のダイレクトアルゴリズムでは、励起演算子の摂動選択法と、ダイレクト化による計算の効率化を両立させる必要がある。我々は、摂動選択された SAC/SAC-CI の励起演算子を MO ベースで表したときに、それが、疎行列・疎ベクトルの要素に対する参照テーブルとみなせることを利用して、疎行列・ベクトルの線形代数計算を応用し、選択された励起配置による係数ベクトルと分子積分から直接 **sigma-vector** を計算するダイレクトアルゴリズム SAC/SAC-CI 法を開発した。

これまでの、SAC/SAC-CI プログラム (非ダイレクト法) では、特に **unlinked** 項の計算効率が非常に悪く、計算量を抑えるために、値が小さいと予測される項の切捨てを行っていたが、ダイレクトアルゴリズムでは、このような切捨ては導入していない。特に分子間相互作用を扱うような場合や、電子相関が強い場合等では、この **unlinked** 項の切捨て誤差が問題となるが、ダイレクトアルゴリズムでは、そうした問題を持ち込むことなく、計算精度と計算効率の両方の向上が期待される。

【結果】Free-base porphin の電子スペクトル

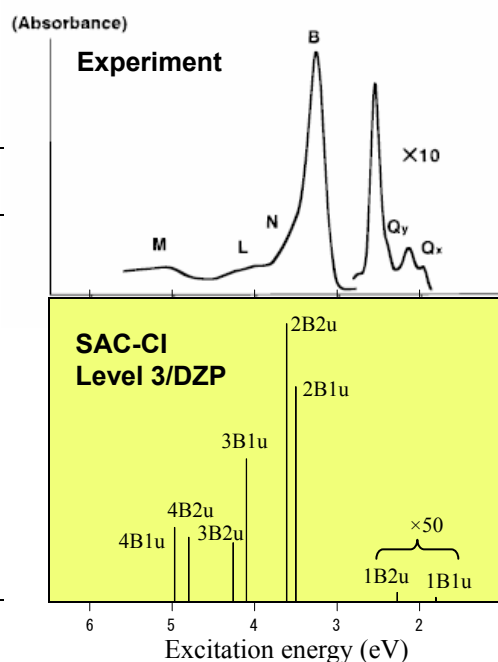
Free-base porphin の 1 重項励起状態の計算結果を Table 1 に示す。摂動選択には、Level 3 のエネルギー閾値を用いた。基底関数には、炭素と窒素に **double-zeta(DZ)**、あるいは **double-zeta+分極関数(DZP)**を用い、水素には **double-zeta** を用いた。

DZPの結果は、DZと比べて全体に励起状態を安定化させて、励起エネルギーを小さくする傾向が見られた。SAC/SAC-CIのアクティブMO数はDZとDZPでそれぞれ220及び346軌道であるが、計算時間はDZPではDZの3倍程度に抑えられている。これは、励起演算子の摂動選択法が有効に働いており、基底関数を大きくしても、計算次元が適当な大きさに抑えられていること、さらに、ダイレクトアルゴリズムが計算の効率を向上させていることによる。図に実験スペクトルとSAC-CI理論スペクトル(DZP)の比較を示す。実験スペクトルの帰属には、更なる議論が必要であり、詳細は当日に示す。

Table 1: excitation energy of free-base porphrin (eV)

State	SAC-CI Level 3 (eV)		Exptl	
	DZ	DZP		
1 ¹ B1u	1.96	1.80	1.98	Q _x
1 ¹ B2u	2.55	2.27	2.42	Q _y
2 ¹ B1u	3.73	3.50	3.33	B
2 ¹ B2u	3.84	3.61	3.65	N
3 ¹ B1u	4.33	4.10	4.28	L
3 ¹ B2u	4.57	4.26	4.67	L
1 ¹ B3u	4.57	4.48		
4 ¹ B2u	5.08	4.80		
4 ¹ B1u	5.21	4.97		
Active MO	220	346		
CPU time*	33(h)	108(h)		

*By COMPAQ DS20E workstation



分子間相互作用系—formaldehydeの励起状態に対する溶媒効果

ダイレクトアルゴリズムSAC/SAC-CI法では、unlinked項を全て取り込んでいる。この項は、SAC/SAC-CI法のsize-consistencyを保証する項であるため、特に分子間相互作用を扱う場合に重要である。今回、分子間相互作用系として、formaldehydeの励起状態に関する溶媒効果を取り上げた。Table 2に水溶液中のformaldehydeのモデル、H₂CO(H₂O)_n (n=0, 2, 6)の一重項励起エネルギーの計算結果を示す。計算はDZ/Level 3の条件で、Pipek-Mezeyの局在化軌道を用いて計算した。構造は、n=0, 2ではRHF法で最適化したものを用い、n=6では氷結晶構造に基づき、水をさらに4分子加えた。分子構造はC_{2v}空間対称性を仮定している。

最低励起状態(n-π*)以外は、n=2で溶媒シフトはほぼ収束した値が得られている。これらの状態は、水素結合の寄与を直接受けず、構造変化が溶媒シフトの主な原因であることを示している。一方n-π*励起は水素結合の寄与を直接受けるため、大きな溶媒シフトが計算された。ただし、この状態に関しては基底関数等の検討が必要であり、詳細は当日報告する。

Table 2: excitation energy of formaldehyde in water, H₂CO(H₂O)_n (eV)

State	Excitation energy (eV)			Nature
	n=0	n=2	n=6	
1 ¹ A2	3.99	4.14	4.22	n-π*
1 ¹ A1	10.98	10.89	10.87	π-π*
1 ¹ B1	9.45	9.55	9.54	σ(CO)-π*
2 ¹ A2	11.06	11.03	11.02	σ(CH)-π*

