

多参照摂動法による内殻イオン化・励起エネルギーの計算

(豊田中研) ○白井聡一, 兵頭志明

shirai@mosk.tytlabs.co.jp

【緒言】 X 線光電子分光法により計測される内殻イオン化エネルギー(=内殻電子束縛エネルギー, core electron binding energy, CEBE)を理論計算により高精度に求める方法を検討している。CEBE は基底状態と内殻イオン化状態のエネルギー差に相当するため、内殻イオン化に伴う電子構造の変化(緩和の効果)および電子相関を共に考慮し、両状態のエネルギーを高精度に得た上でそれらの差をとる必要がある。我々はこれまでに緩和の効果 SCF による分子軌道系の最適化によって取り込み、得られた関数を参照とする摂動法により電子相関を扱う方法を提案してきた[1]。この方法は軌道系最適化の際に MCSCF を利用してより安定となるすべてのイオン化状態を考慮することにより、特別な制限を加えることなく、内殻イオン化状態について最適な軌道系を直接的かつ安定に得られるという長所をもつ。しかし、その長所を得るために空軌道を active 軌道から排している。ゆえに、例えば記述に多配置が必要となる対称性の高い分子中の等価な原子の内殻イオン化状態は、対称性を崩した内殻軌道を用いるなどの工夫をしない限り、求めることができない[2]。そこで本研究では、空軌道を加えた active 軌道を用いて多配置の効果を取り入れつつ、内殻イオン化状態について最適な分子軌道系が得られるように計算手順を再設計した。N₂ および C₂H₂ の内殻イオン化状態の計算に適用した結果を報告する。また、この計算手順は、内殻軌道から空軌道に電子が励起した配置を主配置とする内殻励起状態について分子軌道系を最適化する際にも有効であると考えられる。いくつかの分子の内殻励起状態について計算を行ったので、併せて報告する。

【方法】 内殻イオン化・励起状態は、内殻軌道に空孔をもつ配置を主配置とする高エネルギー状態である。ゆえに(MC)SCF を用いて分子軌道系を最適化する過程においては、内殻軌道が他の軌道と入れ替わり、解がより安定な状態に落ち込むという異常が起こりえる。そこで、ここでは軌道凍結の方法を応用し、内殻軌道とそれ以外の軌道を別々に最適化することにより、この異常を回避する。すなわち、第1の計算においては内殻軌道を凍結しつつ、それ以外の軌道を最適化する。第2の計算では内殻軌道以外の軌道を凍結し、内殻軌道のみを変化させる。これらを交互に行い、最終的な収束を得る。凍結した軌道にはその直前の(MC)SCF による最適化の情報が保存されるため、軌道凍結を用いずに内殻イオン化・励起状態を求める場合と同じ収束点に至ると考えられる。この手順では、目的とする内殻イオン化・励起状態のみを扱えばよく、より安定なイオン化・励起状態を考慮する必要はない。したがって active 軌道に空軌道を追加しても、扱うべき状態数が急増することもない。ただし、収束に至るまでの合計の繰り返し回数は増加する。また、軌道を凍結して自由度を減らすため、ポテンシャル曲面上の local minimum にはまる可能性が高くなると考えられるので、その点には注意を要する。この方法を用いて目的の状態について最適化された MCSCF 関数を出発とする多参照摂動法により電子相関を取り込む。摂動論として GMC-QDPT[3]を用いた。

【結果および考察】

1. 内殻イオン化状態 N₂ および C₂H₂ の、対称性の異なる2つの内殻イオン化状態を計算した。すべての占有軌道と $1\pi_g$, $3\sigma_g$ 空軌道を active 軌道として生成する CAS を active 空間(参照空間)とした。ただし、2つの内殻軌道が両方とも閉殻となる配置を除外した。この空間に基づく MCSCF/GMC-QDPT を実施した。内殻イオン化エネルギーの絶対値(2つの状態エネルギーの平均値とした)は実験値を精度よく再現した。ま

た、2つの状態のエネルギー差(σ_g - σ_u splitting)も実験ときわめてよく一致した(Table 1)。摂動計算における参照関数の重み wt% は、2つの内殻イオン化状態においてほぼ等しく、2つの状態について同程度の質の計算となっていることがわかる。このことは分裂の幅を精度よく計算する上で重要なポイントとなる。N₂において原子間距離が平衡核間距離 r_e から長くなると、1s 軌道間の重なりが減少し、分裂の幅が縮小する傾向が見られた(Table 2)。

2. 内殻励起状態 CO および H₂CO の C 1s \rightarrow π^* および O 1s \rightarrow π^* 内殻励起エネルギーを計算した。すべての占有軌道と、CO では 1 π_g および 3 σ_u の 3 軌道を、H₂CO では LUMO および second LUMO を active 軌道に設定した。MCSCF の時点では、緩和の効果を取り入れることにより実験値にかなり近い値が得られるが、なお 1-2eV 程度の差を残している(Table 3)。多参照摂動法を用いて電子相関をとりこむことにより、高精度な再現を達成できる。H₂CO の C 1s \rightarrow π^* 励起について、多参照摂動計算において用いる分子軌道系による計算値の変化をまとめた(Table 4)。参照空間の構成は Table 3 における計算と共通である。RHF により基底状態について求めた分子軌道系に基づく場合、この程度の小さな参照空間では緩和の効果を扱いきれないため、摂動法が十分に機能せず、実験値から離れた値を与える。内殻励起状態の波動関数に比較的近いとされる、内殻イオン化状態について最適化された軌道系に基づく、RHF 軌道を用いた場合よりは近いが、依然として一致はよくない。MCSCF を用いて目的の励起状態について軌道系を最適化することにより、摂動法がよく機能するようになることがわかる。

Table 1 Comparison of calculated and experimental CEBE, σ_g - σ_u splitting and reference weight in the perturbation calculation in N₂ and C₂H₂ (in eV).

Symmetry	Calc.	Calc. (average)	Exp.	wt (%)
N₂				
Gerade	410.0789	410.03	409.92 ^{a)}	95.91
Ungerade	409.9824			95.93
σ_g - σ_u splitting	0.097		0.097 ^{b)}	
C₂H₂				
Gerade	290.9725	290.92	291.17 ^{a)}	93.18
Ungerade	290.8674			93.22
σ_g - σ_u splitting	0.105		0.105 ^{c)}	

a) ref. [4]. b) ref. [5]. c) ref. [6].

Table 2 σ_g - σ_u splitting in N₂ in $r(N-N) = r_e + a$ (Å).

a(Å)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
σ_g - σ_u splitting (eV)	0.0965	0.0825	0.0735	0.0657	0.0590

Table 3 Comparison of calculated and experimental 1s \rightarrow π^* core excitation energies in CO and H₂CO (in eV).

Mol. and Orb.	MCSCF	GMC-PT	Exp.
CO			
C 1s	288.53	287.19	287.40 ^{a)}
O 1s	535.76	534.41	534.2 ^{b)}
H₂CO			
C 1s	287.65	285.83	286.0 ^{c)}
O 1s	532.20	531.09	530.8 ^{c)}

a) ref. [7]. b) ref. [8]. c) ref. [9]

Table 4 Referenced orbital effect in the calculation of C 1s \rightarrow 1 π^* core excitation energies in H₂CO (in eV). GMC-QDPT results.

referenced MO set	Calc.	Exp.
RHF	283.10 (-2.93)	
(1s) ⁻¹ optimized	284.67 (-1.36)	286.0 ^{a)}
MCSCF	285.83 (-0.20)	

a) ref. [9]

- [1] S. Shirai, S. Yamamoto and S. Hyodo, J. Chem. Phys., **121**, 7586 (2004). [2] 第9回理論化学討論会 (3B4b).
 [3] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, J. Comput. Chem. **23**, 1166 (2002).
 [4] W. L. Jolly, *et al*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **31**, 433 (1984).
 [5] U. Hergenhahn, *et al*, J. Phys. Chem. A. **105**, 5704 (2001) [6] A. M. Bradshaw, *et al*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3617 (1997)
 [7] M. Domcke, *et al*, Chem. Phys. Lett. **173**, 122 (1990) [8] A. P. Hitchcock, *et al*, J. Electron Spectrosc. **18**, 1 (1980)
 [9] A. P. Hitchcock, *et al*, J. Electron Spectrosc. **19**, 231 (1980)