

Direct SAC/SAC-CI method applied to molecular spectroscopic constants

(京大院工) ○福田良一, 中辻 博

【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。SAC/ASC-CI法は、現在、Gaussian 03 プログラムに導入され、右図にまとめられたように、化学、物理学の非常に広範な領域に応用可能である。さらに、新しい方法、アルゴリズムの導入を進めており、より強力なプログラムとすることを目指している。

SAC/SAC-CI法の、より効率的なアルゴリズムとして、我々は、Direct SAC/SAC-CI法の開発を行ってきた。

Direct SAC/SAC-C法は、現在SAC及びSAC-CI(SD-R)法の一重項及び三重項状態、二重項のイオン化及び電子付加状態のエネルギー計算とその解析的エネルギー微分法に導入されている。

【理論】SAC/SAC-CIでは、方程式の解を繰り返し法により求める際、(ハミルトニアン行列)×(ベクトル)からなるシグマベクトルの計算が主要なステップである。

$$\sigma_I = \sum_J \langle I | H | J \rangle c_J \quad (1)$$

ダイレクトアルゴリズムでは、ハミルトニアン行列をあらわに作らず、分子積分とベクトルから、シグマベクトルを直接計算する。

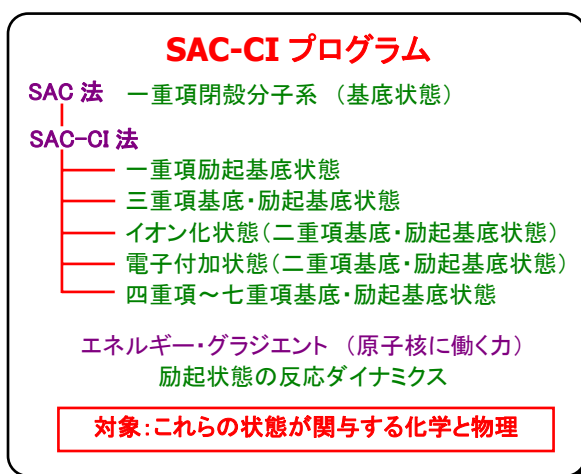
$$\sigma_{(ij)(cd)} = \gamma \sum_{cd} V_{(ab)(cd)} c_{(ij)(cd)} + \dots \quad (2)$$

ここで、式(2)をMOベースで、走らせることで、計算を効率よく進めることができる。Direct SAC/SAC-CI法では、さらに、励起演算子の摂動選択法と両立させるため、式(2)の行列積の計算に、疎行列・ベクトルの線形代数算法を応用している。

【応用】現在、Direct SAC/SAC-C法により、SAC/SAC-CI(SD-R)法のエネルギー計算とエネルギーの解析的微分が計算可能である。特に、Direct SAC/SAC-CI法では、エネルギー微分がより効率的に計算でき、計算精度を上げGSUM法を用いることで、高精度のポテンシャル面を得ることができるため、解析的微分と数値微分(差分)を組み合わせたSAC/SAC-CIエネルギーの二次微分の計算も小分子に対しては、計算コストは十分実用的である。

本研究では、SAC/SAC-CI法の解析的エネルギー微分法により、基底及び励起状態の構造最適化を行った。さらに、SAC/SAC-CIエネルギーの二次微分法を用いて、調和振動数の計算をおこなった。断熱的0-0遷移エネルギーの計算を行い、UV absorption, photoelectron spectrumにより観測される振動構造の解析を行った。

【結果】Table 1にethyleneの分光定数の計算結果を示す。SACにより計算された基底状態の構造パラメータは、実験値を良く再現している。振動数に関しても、CH₂伸縮振動を除いた低エネルギーの振動モードでは、実験値を良く再現できた。CH₂伸縮振動モードに関しては、非調和性の影響が出ていると考えられる。



1B_3 , π - π^* 励起状態は、 CH_2 グループが 90° ねじれた構造であることが指摘されているが、SAC-CIの計算結果からも、約 90° のねじれ構造が得られた。SAC-CIによる 0-0 遷移エネルギーは、実験値を約 0.4 (eV) 過大評価しているが、これは基底関数による誤差である。垂直励起エネルギーと、0-0 エネルギーとの差は、2.656(eV)であり、実験値~2.5(eV)と比べ、励起状態の構造緩和の効果は良く再現されている。このエネルギー領域には、valence状態に加え、Rydberg状態が存在するため、振動構造を含め、複雑なUV吸収スペクトルが観測される。Rydberg状態を含めたSAC-CIの計算結果、振動構造に関する議論は、当日発表予定である。

Ethylene cationの 2B_3 , π イオン化状態は、平面から外れた、ねじれ構造が指摘されている。SAC-CIの計算結果では、約 20° のねじれ構造が得られた。また、一重項基底状態と比べ、ねじれの振動モード(ν_4)が特徴的に低振動数にシフトしていることが分かる。光電子スペクトルの振動構造から、 $2\nu_4 = 438$ (cm^{-1})と帰属されており、SAC-CIは、低振動数シフトを定性的に再現している。定量的には、SAC-CIの結果は、 $\nu_4 = 498$ (cm^{-1})であり、実験値と比較して大きすぎる。誤差の要因は、調和近似に起因すると考えられる。この振動モードは、光電子分光スペクトル形状を議論するために重要なモードであり、定量的な一致を得るには、非調和性を考慮したポテンシャル面の記述が必要である。SAC-CIによる 0-0 遷移エネルギーは、実験値を約 0.4 (eV) 過少に評価しているが、やはり基底関数に起因する誤差である。垂直イオン化エネルギーと、0-0 エネルギーとの差は、0.142(eV)であり、実験値 0.228(eV)と比べ、構造緩和の効果は良く再現された。

Table 1: spectroscopic parameters of ethylene calculated with SAC/SAC-CI and D95(d,p) basis.

	X^1A_{1g}		1B_3		2B_3	
	Ground state		π - π^* excited state		π - ∞ ionized state	
	SAC	Exptl.	SAC-CI	Exptl.	SAC-CI	Exptl.
Vibrational frequencies (cm^{-1})						
CH ₂ rock	831	826	936		839	
CH ₂ wag	897	940	660		1115	
CH ₂ wag	954	949	662		974	
Torsion	1040	1026	959		498	
CH ₂ rock	1261	1222	949		1253	1241
CH ₂ scissors	1386	1344	1347		1316	
CH ₂ scissors	1507	1444	1266		1493	
CC stretch	1705	1625	1550		1599	1468
CH ₂ stretch	3198	2989	2949		3186	
CH ₂ stretch	3222	3022	3049		3190	
CH ₂ stretch	3297	3083	3062		3311	
CH ₂ stretch	3324	3105	3063		3326	
Vertical excitation energy (eV)			8.579	c.a. 8.0	10.299	10.74
Adiabatic excitation energy (eV)						
Electronic			6.054		10.185	
+ (zero-point energy correction)			5.923	5.5	10.157	10.512
Geometrical parameters (angs. and degree)						
$r_{(CC)}$	1.348	1.339	1.373	1.4	1.408	
$r_{(CH)}$	1.086	1.089	1.104		1.090	
$\angle(CCH)$	121.4	121.2	124.6		120.7	
Torsion	0.0	0.0	87.6	~ 90	21.4	27±2