

2P05 多参照摂動法による内殻励起スペクトルに関する理論的研究

(豊田中研) ○白井聡一, 倉本圭

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】X線吸収微細構造(XAFS)や電子エネルギー損失スペクトル(EELS)などにより得られる内殻励起スペクトルを高精度に再現する方法を検討している。内殻電子の励起に伴い、分子の電子状態は基底状態から大きく変化(緩和)する。この緩和と電子相関を共に考慮すれば、定量的精度が達成される[1]。このうち、緩和は軌道凍結を応用した方法によるSCF計算により効率的に取り込むことができるが、active空間の設定、収束解の妥当性など数点の問題を残していた[2]。それらを克服した手法について報告する。

【方法】MCSCFを用いて目的とする内殻励起状態以下のエネルギーをもつすべての状態を考慮しつつSCF計算を行う。MCSCFに用いる空間はCASが一般的であるが、CASの次元はactive軌道・電子数に対して階乗オーダーとなるため、考慮すべき状態数が急増する。その問題を解決するために配置選択を行い、CASでない低次元の空間を構成した。MCSCFと同一の空間を参照とする多参照摂動計算は、GAMESSに実装されているMCQDPTを改造して行った。

【計算結果】基底関数系としてcc-pVTZを使用し、H₂COのC, O, N₂について1s → π*励起エネルギーを計算した結果は実験値をよく再現した(Table 1)。N₂では1σ_g, 1σ_u軌道を局在化させ、対称性を崩した内殻軌道を用いた。H₂Oについて1s → 3s, 3p内殻励起状態を計算した(Table 2)。これらの状態を記述するため、広がった基底関数を含むaug-cc-pVTZ基底関数系を使用した。ここで採用した計算スキームでは、基底状態と内殻励起状態を同じ構成のactive空間を用いて計算するため、両状態のstate-averaged MCSCF関数が得られる。その関数に基づいて遷移モーメントを計算し、状態エネルギーと合わせて振動子強度を求めた(Table 2)。スピン-軌道相互作用によるピーク分裂が起こる場合として、Arの2p → 4s, Krの3d → 5s内殻励起状態を計算した(Table 3)。例えばArの2p → 4s内殻励起状態は、非相対論の範囲において得られる6状態についてstate-averaged MCSCFを実施し、得られた関数に基づくspin-orbit MCQDPTを行って求めた。計算結果は分裂したいずれのピークについても高精度な再現を達成している。Krではscalar相対論的補正により実験値に歩み寄る傾向が見られた。その他は当日発表する。

[1] S. Shirai, *et. al.*, J. Chem. Phys. **121**, 7586 (2004).

[2] 分子構造討論会 2005(1P076)

[3] D.P. Chong, *et. al.*, Chem. Phys. Lett. **262**, 729 (1996).

[4] A.P. Hitchcock, *et. al.*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. **18**, 1 (1980)

[5] A. M. Bradshaw, *et. al.*, Phys. Rev. A. **47**, 1136 (1993)

[6] T. A. Carlson, *et. al.*, Phys. Rev. A. **39**, 1170 (1989)

[7] Z.-S. Yuan, *et. al.*, Phys. Rev. A. **71**, 064701 (2005)

Table 1 Calculated and experimental 1s → π* core excitation energies of H₂CO and N₂ (in eV).

Molecule	Orbital	MCSCF	MCQDPT	Exptl.
H ₂ CO	C 1s	286.58 (+0.58)	286.07 (+0.07)	286.0 ^a
	O 1s	530.72 (-0.08)	531.25 (+0.45)	530.8 ^a
N ₂	N 1s	401.34 (+0.34)	401.37 (+0.37)	401.0 ^b

a. Ref[3] b. Ref[4]

Table 2 Calculated and experimental 1s → 3s, 3p core excitation energies and oscillator strength of H₂O (energies are in eV. Relative oscillator strengths are in square brackets).

Molecule	State	Calc.	Exptl. ^a
H ₂ O	4a ₁	534.01 [43.6]	534.0 [85]
	2b ₂	535.81 [100]	535.9 [100]
	2b ₁	537.47 [54.3]	537.0 [32]
	5a ₁	537.66 [88.2]	

a. Ref[5]

Table 3 Calculated and experimental core excitation energies of Ar and Kr (in eV).

Atom	Transition	State	Non-rela.	Rela.	Exptl.
Ar	2p → 4s	2p _{3/2}	244.22 (-0.17)	244.26 (-0.13)	244.39 ^a
			246.35 (-0.16)	246.40 (-0.11)	246.51 ^a
		2p _{1/2}	91.44 (+1.80)	89.29 (-0.35)	89.64 ^b
Kr	3d → 5s	3d _{5/2}	92.69 (+1.80)	90.53 (-0.36)	90.89 ^b
		3d _{3/2}			

a. Ref[6] b. Ref[7]