

分子の基底状態と励起状態、イオン化状態、アニオン状態
に関するSAC法とSAC-CI法のプログラム・システム

中 辻 博*

1. はじめに

分子や原子は、通常の安定状態に見られる基底状態のほかに、いろいろの電子的励起状態をもっている。同じ分子でも、基底状態と励起状態ではまったく異なる挙動を示すことも多く、その例は、熱化学反応と光化学反応の相違など、多くの例に見ることができる。最近のレーザー、SOR (Synchrotron Orbital Radiation) などの秀れた光源の開発、多光子吸収法などの実験的手法の進展に伴い、励起状態の化学は急速な広がりを見せつつある。また、比較的寿命の短いこれらの分子も、極めて衝突頻度の少ない宇宙空間では長い寿命を保つことも可能で、そのスペクトルから、星間物質の同定や宇宙の謎に挑む手掛かりが得られることも知られている。

分子に強い光や電子線をあててイオン化を起こさせそのスペクトルを実測することによっても、分子の電子構造に関するいろいろの情報をうることができる。このようにして得られるイオン化スペクトルに関する情報も、理論との対比によって始めて、化学的実用性をおびてくる。また、深いイオン化状態のように分子軌道法の考え方が全く適用しない場合には、より高度な理論のみがその解明に手掛かりを与えることができる。

普通、ラジカルという名で呼ばれる不対電子をもつ系も、その高い反応性や特異な挙動によって、多くの注目を浴びている。特にこれらの分子は電子スピン共鳴 (ESR) という手段で観測される場合が多く、この実験のスペクトルと対応させるためには、超微細結合定数などの物理量も必要になる。

本研究課題において目的としたことは、分子の基底状態について信頼性の高い波動関数を得る方法を

開発すると同時に、これを基にして、分子の励起状態 (主に一重項状態と三重項状態) やイオン化状態についても精度の高い波動関数を、系統的に計算する方法を開発することである。励起状態やイオン化状態を精度良く、系統的に記述することのできる理論は、今のところ配置間相互作用法—Configuration Interaction (CI) 法—と、クラスター展開法の2つがあるが、後者は主に、我々の理論によるものである。CI法は系を物理的というよりは数学的展開法によって記述しているために、一般に収束が悪く、膨大な次元の行列計算になるため、そのphysicsが薄れてしまいがちである。クラスター展開法では、より物理的な基礎の上に立っているため、収束はより速くなり、系の記述もより容易になる。

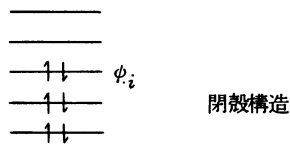
ここでは、我々が採用し発展させたクラスター展開法—SAC法とSAC-CI法—の概略を説明し、²⁻⁵⁾ そのプログラム¹⁾によって今までどの様な分子のどの様な性質が説明されてきたかを説明し、次に、現段階のプログラムではどの様なlimitationがありどの様な現象にはまだ使えないかを示す。最後にプログラムの構成を示して、本研究開発の概略を説明する。理論や応用例のより詳細については原報を、プログラムの詳細や使用法については、すでに公開してあるSAC, SAC-CIプログラムのマニュアルとJCLの例、ソースリスト等¹⁾を参照されたい。

2. SAC法の概略

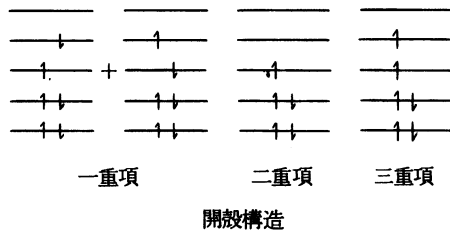
SACというのは、Symmetry-Adapted-Clusterの略である。この名称の意味は後に、おのずと明らかになる。今簡単のため、偶数個の電子をもつ閉殻

* 京都大学工学部分子工学専攻

分子を例にとる。閉殻分子というのは、分子軌道法の意味では、安定な軌道にスピン β の電子が順に対をなしてつまってゆき、下図のような電子構造をもつ分子である。



これに対して開殻分子もあるがそれは下図のように



完全には対をなしていない軌道をもつ分子である。安定に存在する大部分の分子は閉殻構造をもっているが、励起分子やラジカルなどは開殻構造をとるのが多い。今、上側の図に示した電子配置に対して変分的に最良の分子軌道を求め(ハートリー・フォック法⁶⁾)、その配置を

$$|0\rangle = \|\phi_1\alpha\phi_1\beta\cdots\phi_i\alpha\phi_i\beta\cdots\phi_N\alpha\phi_N\beta\| \quad (1)$$

と書く。この単一行列は分子の基底状態の1つの近似であり、物理、化学を問わず広い領域で使われている。しかしながら、我々がここで目的としている定量的予見性に耐える理論体系としては、この近似は粗すぎるので、もっと良い波動関数を準備してやる必要がある。(1)式の一体近似では、1つの電子は他の電子が作る平均的な場の中を運動していると近似しているので、さらに近似を上げる方法は、電子と電子とがぶつかって、他の軌道に散乱したりする効果を取り入れることである。この効果を電子相関と呼ぶ。

電子相関を記述するために、このような散乱を表わす励起演算子 S_I^\dagger を導入する。例えば、(1)式の i 番目の軌道に属する電子がたがいに衝突して、ともに a 番目の軌道に散乱する過程は、次式で定義され

る演算子 S_{ii}^{aa} ,

$$S_{ii}^{aa} |0\rangle = \|\phi_1\alpha\phi_1\beta\cdots\phi_a\alpha\phi_a\beta\cdots\phi_N\alpha\phi_N\beta\| \quad (2)$$

で記述できる。このような演算子の組を、 $\{S_I^\dagger\}$ で定義しておく。配置間相互作用法(CI法)というのは分子の波動関数を、これらの配置の線型結合で記述する方法であり、

$$\psi^{CI} = \sum_{I=0} b_I S_I^\dagger |0\rangle \quad (3)$$

とかける。ここに、 $I=0$ のとき $S_0^\dagger=1$ (identity operator)とする。この方法は、単なる展開定理に基づく方法であり、簡単であるのでしばしば用いられるが、一般にたいへん収束が悪く、小さな分子でも数千次元から数十万次元には容易に達してしまう。簡単だけに、いろいろの計算アルゴリズムも工夫されているが、やはり、あまり次元が大きくなると無理になる。もう1つ、このような大次元の波動関数の中から、物理的意味をくみとるのは大変だということもある。

電子相関の主な内容は2つの電子の衝突と散乱であると述べたが、いま多くの電子をふくむ多電子系を考えると、さらに、3つ4つの電子が衝突して散乱することもある。が、実際は、この様な衝突は確率的にもあまり重要ではなく、4つの電子が衝突しているように見えるものも、実際は、2つの電子の衝突が別々に起こっているにすぎない。Sinanogluによって示されたように、電子相関のポテンシャルは極めてshort rangeであるから、なおさらのことそうである。⁷⁾いま(2)で定義したような衝突の演算子の和を

$$S = \sum_{I=1} C_I S_I^\dagger \quad (4)$$

と定義しておく、このような効果を考慮した波動関数は、

$$\psi_g = \left(1 + S + \frac{1}{2}S^2 + \frac{1}{6}S^3 + \cdots\right) |0\rangle \quad (5)$$

と書ける。 S^2 は電子の衝突が別々に2組起きている効果、 S^3 は3組起きている効果を表わしている。^{*}

* (5)式の中で、 $1+S$ に対応する項をlinked項、 $\frac{1}{2}S^2 + \frac{1}{6}S^3 + \cdots$ の項をunlinked項と呼ぶ。

容易に分るように、このようなプロセスの確率は、別個の確率の積の形になっている。係数 $\frac{1}{2}, \frac{1}{6}$ はこれらの衝突が互に区別できないことから来る。式(5)の和は \exp の展開になっているから、この式はよりコンパクトに

$$\begin{aligned} \Psi_g &= \exp(S) |0\rangle \\ &= \exp\left(\sum_I c_I S_I^\dagger\right) |0\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

と書ける。これが、クラスター展開法である。⁷⁻¹⁰⁾ 添字 g は基底状態の意味でつけた。(6)式の S_I^\dagger としては、2つの電子の衝突を表わす二電子励起演算子に限る必要はなく、対象の記述に重要なものを含めればよい。特に一電子励起配置は軌道の再構成を記述するうえで重要である(Thoulessの定理)¹¹⁾。また、この展開が常にユニークに決まるためには、演算子 S_I^\dagger はあらかじめ系の対称性を満たすように選んでおかななくてはならず、特にこれを symmetry-adapted-cluster (SAC) 展開と言う^{2, 4)}。この要求は、クラスター展開が非線型な展開であることに基づいている。開殻系のクラスター展開法では、このことは特に大切である。

SAC 展開における変数 c_I は演算子 S_I^\dagger に付随して定義されているから、Schrödinger 方程式 $(H - E)|\Psi_g\rangle = 0$ が、これらの linked 演算子(前ページの脚注参照)の配置の中で成立していることを要求して、

$$\begin{aligned} \langle 0 | H - E_g | \Psi_g \rangle &= 0 \\ \langle 0 | S_I (H - E_g) | \Psi_g \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

を解くことによって求められる。この解法を非変分的方法と呼ぶ。また(6)式に変分原理を応用することによって、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_g | H - E_g | \Psi_g \rangle &= 0 \\ \langle \Psi_g | (H - E_g) S_I^\dagger | \Psi_g \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

を得る。ただ、この変分法は、上の非変分法に比べて解き方が難しいので、我々のプログラムでは、(7)式の変分法によって計算している。波動関数が充分に正確な場合には、このような解法による差はあ

りないと考えてよい。

3. SAC-CI 法の概略^{3, 4)}

前節に述べた SAC 法の大切な点は、それによって、基底状態の正確な波動関数を計算できることであるが、これにもまして大切な点は、この方法が、同時に、励起状態を記述するのに最適の基底関数系をあたえることである。このことを説明しよう。

励起状態の電子相関は、基底状態のそれに比べて格段に難しいとされている。その理由は、励起状態が一般に開殻系であり、単一のスレーター行列によってその零次近似を書くことができないこと、基底状態と違って多種多様な状態があり、汎用性のある理論を立てにくいこと、などによる。しかしながら、このことは必ずしもそうではなく、次の様な形で、汎用性のある理論を考えることができる。

まず、励起状態の電子相関を、基底状態の電子相関をもとに記述することにしよう。励起状態と言っても、全ての電子が励起する訳ではなく、1つ又は2つの電子が高い軌道に励起し、残りは殆んどそのままに近い。従って、励起状態の電子相関は、基底状態のそれを出発点とし、それに必要な修正を加えることによって記述してやればよい。そこで、まず励起関数 Φ_K を

$$\Phi_K = \rho S_K^\dagger \Psi_g \quad (9)$$

で定義する。 Ψ_g は前節で求めた SAC 波動関数。 S_K^\dagger は考えている励起を含み、それとおなじグループに属する一群の励起演算子、 ρ は基底状態 Ψ_g を消去する演算子 $\rho = 1 - |\Psi_g\rangle\langle\Psi_g|$ である。すると、SAC 法の変分式(8)からわかるように、 Φ_K はつぎの重要な関係式

$$\langle \Psi_g | \Phi_K \rangle = 0, \quad \langle \Psi_g | H | \Phi_K \rangle = 0 \quad (10)$$

を満たす。すなわち、(9)式で定義した Φ_K は、つねに基底状態と直交し、ハミルトニアン直交する。条件式(10)は励起状態の波動関数が、つねに満たさなければならない必要条件であり、したがって、励起関数の組 $\{\Phi_K\}$ は、まさに、励起状態を記述するのに最適の基底関数系をなしていることが分る。これが本節の冒頭にのべた2番目の項目である。そこで、

励起状態 Ψ_e を $\{\Phi_K\}$ の線型結合で記述しよう。

$$\Psi_e = \sum_K d_K \Phi_K \quad (11)$$

これが、SAC-CI法である。(11)式の解は、つねに基底状態と

$$\langle \Psi_g | \Psi_e \rangle = 0, \quad \langle \Psi_g | H | \Psi_e \rangle = 0 \quad (12)$$

を満たしているばかりでなく、共通のハミルトニアン¹¹⁾の解として、他の励起状態 $\Psi_{e'}$ とのあいだに

$$\langle \Psi_{e'} | \Psi_e \rangle = 0, \quad \langle \Psi_{e'} | H | \Psi_e \rangle = 0 \quad (13)$$

も満たしている。このように、SAC-CI法によって求めた励起状態は、基底状態や他の励起状態と正しい相互関係を満たしている。この性質は二つの状態の間の遷移などのプロセスを考えると、欠くことのできないたいせつな性質である。

上の説明では、励起状態として暗に基底状態と同じ対称性をもつ励起状態を想定していたが、勿論、この考え方は、異なる対称性をもつ励起状態（例えば、三重項励起状態、等）やイオン化状態、電子付加状態でも成立する。その時のために(9)式の代りに

$$\Phi_K = \rho R_K^\dagger \Psi_g \quad (9)'$$

と書く。ここで R_K^\dagger は、上のような励起も含むより広いものである。対称性が異なる場合には、(10)式は自動的に満たされている。

現在公開されているSAC-CI法のプログラムでは、 R_K^\dagger として一重項、三重項の励起演算子、イオン化の演算子、電子付加の演算子が可能であり、それぞれ、一電子的および二電子のプロセスまで含めることができる。

SAC-CI法の解は、やはり、変分的、非変分的の2つが可能である。非変分的には、linked演算子 R_K^\dagger の空間に Schrödinger 方程式を射影して、

$$\langle 0 | R_K (H - E_e) | \Psi_e \rangle = 0 \quad (14)$$

により、変分的には、関数 $\{\Phi_K\}$ の空間に射影して

$$\langle \Phi_K | H - E_e | \Psi_e \rangle = 0 \quad (15)$$

によって求められる。問題を解く際の積分の点から言えば、(14)式の方がずっと簡単であるが、非対称行列の対角化を行う必要がある。大次元の場合に備えて、繰返し法によってそのような対角化を行うアルゴリズムも開発し、整備した¹²⁾

SAC-CI法の大きな利点の1つは、CI法に比べて格段に小さな次元の計算で、あとに示すように精度の高い結果を得ることができることである。この利点も、突きつめると(10)式の成立と、物理的には基底状態の電子相関を出発点として励起状態の電子相関を記述している点によると思われる。いままで一般に難しいとされてきた励起状態やイオン化状態の精度の高い波動関数を得る一般的な方法として、SAC-CI法は有用である。

4. 現プログラムで採用している、又は、することのできる近似

1985年春に公開したversion¹⁾では、次のような解法上の近似を導入している^{4, 13, 14)}

4.1 SAC法

励起演算子 S_I^\dagger として、linked項には、

◦ single excitation

$$S_i^a = (a_{a\alpha}^\dagger a_{i\alpha} + a_{a\beta}^\dagger a_{i\beta}) / \sqrt{2} \quad (16a)$$

◦ double excitation

$$S_{ij}^{ab} = S_i^a S_j^b \quad (16b)$$

を含め、unlinked項 $S_I^\dagger S_J^\dagger$ には、理論的に重要であることがわかっているdouble excitationの積の項

◦ quadruple excitation

$$S_i^a S_j^b S_k^c S_l^d \quad (17)$$

のみを考慮している。上の式において添字 i, j, k, l は被占軌道、 a, b, c, d は空軌道を指す。 $a_{a\alpha}^\dagger, a_{i\alpha}$

はそれぞれ生成, 消滅演算子である。解法は, 非変分的な方法(7)式を採用しているので積分は linked × unlinked の型しか現われない。従って, 三次以上の unlinked 項は, 顕わには解に殆んど影響を与えない。双極子能率, セカンドモーメント等の一電子的な性質の計算では, 係数 C について二次で打ち切った。¹³⁾

大きな分子では, 上の型の励起演算子を全て含めると, 計算時間がかかりすぎる場合がある。そこで, 現プログラムでは, 次のような解法上の近似を導入することができる。¹⁴⁾ まず linked operator については, CI 法でもよく用いられる配置選択の方法に準じて, 次の近似を行う。

- (a) single excitation : すべて入れる。
- (b) double excitation : $\phi_s = S_i^a S_j^b |0\rangle$ とし
たとき, その二次振動エネルギーへの寄与がある閾値 λ_g より大きい励起のみを含める。

$$\Delta E_s = \frac{|\langle 0 | H | \phi_s \rangle|^2}{\langle \phi_s | H | \phi_s \rangle - \langle 0 | H | 0 \rangle}$$

$$|\Delta E_s| > \lambda_g \quad (8)$$

unlinked 項 $S_i^\dagger S_j^\dagger |0\rangle$ については, linked 項のみの CI 計算の係数が, ある閾値 ϵ_g よりも大きいもののみを含める。 ϵ_g としては, $10^{-3} \sim 10^{-2}$ を採用する場合が多い。この方法によって, 計算の次元(独立な linked 項の数に相当する)と積分の計算に要する時間などを節約することができる。

4.2 SAC-CI 法

SAC-CI 法の波動関数 (1) 式を展開すると,

$$\Psi_g = \left(\sum_K d_K R_K^\dagger + \sum_{K,I} d_{KI} C_{KI} R_K^\dagger S_I^\dagger \right) |0\rangle$$

$$- \sum_K d_K c_{Kg} \Psi_g \quad (9)$$

と書ける。ここで展開は係数について二次で打ち切ったが, 非変分法では linked × unlinked 型の積分しか現われないので, SAC 法の場合と同様これは良い近似である。また, c_{kg} は $c_{kg} = \langle \Psi_g | R_K^\dagger \Psi_g \rangle$ によって定義される。まず, linked operator としては, 表1に示すような型の演算子を, single, double excitation とも含めた。unlinked 項 $R_K^\dagger S_I^\dagger$ については, 通常の励起やイオン化のように一電子的なプロセスについては,

$$\text{single } R_K^\dagger \times \text{double } S_I^\dagger = \text{triple excitation}$$

を, また, より精度の要求される計算や, イオン化における shake up プロセスのように二電子的なプロセスを含む場合には, さらに,

$$\text{double } R_K^\dagger \times \text{double } S_I^\dagger = \text{quadruple excitation}$$

をも考慮した。ここで S_I^\dagger が double に限定されているのは, 電子衝突が主たる correlation の原因であるためである。

SAC 法の場合と同様, 大きな分子では, これらの演算子をすべて考慮していると, 計算時間がかかりすぎる場合がある。そこで, 現プログラムでは, 更に次の近似を導入することができる。¹⁴⁾ まず, linked 項については, 次のとおりである。

- (a) single excitation : すべて含める。
- (b) double excitation : 今, N コの state を考えているとして, この N コの状態の零

表1. SAC-CI プログラムに含めた励起演算子

状 態	single excitation	double excitation
一重項励起状態	$S_i^a = (a_{a\alpha}^\dagger a_{i\alpha} + a_{a\beta}^\dagger a_{i\beta}) / \sqrt{2}$	$S_i^a S_j^b$
三重項励起状態	$T_i^a = a_{a\alpha}^\dagger a_{i\beta}$	$T_i^a S_j^b$
イオン化状態	$I_i = a_{i\beta}$	$I_i S_j^a$
電子付加状態	$A^a = a_{a\alpha}^\dagger$	$A^a S_i^b$

次近似 $\psi^{(p)}$ ($p=1, \dots, N$) を適当な個数の参照配置 $\phi_i^{(p)}$ の線型結合で表現する。

$$\psi^{(p)} = \sum_i \alpha_i^{(p)} \phi_i^{(p)} \quad (p=1, \dots, N) \quad (20)$$

今、 ϕ_s をある double excitation とし、これにたいして

$$\Delta E_{s_i}^{(p)} = \frac{|\langle \phi_s | H | \phi_i^{(p)} \rangle|^2}{\langle \phi_i^{(p)} | H | \phi_i^{(p)} \rangle - \langle \phi_s | H | \phi_s \rangle} \quad (21)$$

で表わされる二次摂動エネルギーが、

$$|\Delta E_{s_i}^{(p)}| > \lambda_e \quad (22)$$

なる関係を、1つの i についてでも満たせば、その ϕ_s は linked 項の中を含める。

次に、unlinked 項 $R_K^\dagger S_I^\dagger |0\rangle$ について、まず R_K^\dagger については励起状態に対する linked 項のみの CI の

係数がある閾値 δ_e より大きく、 S_I^\dagger としては、基底状態の linked 項のみの CI における係数が、ある閾値 ζ_e より大きいもののみを含める。標準的には、 δ_e として 0.1、 ζ_e として 10^{-3} を採用している。これらの近似によって、必要な行列の対角化にかかわる次元や計算時間などを、大きな犠牲を強いることなく減らすことができる。

5. 今までの応用例

SAC法と SAC-CI法のプログラムを公開する目的は、我々がこのプログラムの作成によって目指した現象の解明にとどまらず、全く新しいユーザによって全く新しい現象の解明に利用されることを期待してのことである。その意味では、本節で述べる今までの応用例は全くの参考に過ぎないのであって、この理論とこのプログラムのおおよその精度を示すものとして受けとめてほしい。

この理論が誕生したころの最初の計算は、この理論の精度を、他の完全解かそれに近い解と比較する

表 2. ホルムアルデヒドの価電子励起と Rydberg 励起の励起エネルギー^{a)}

状態	主な励起	FOA	Δ SCF	SECI	PCCI ^{b)}	SAC-CI	実験値
$3A_2$	$n \rightarrow \pi^*$	2.88	2.25	3.46	3.70	3.70	3.5, 3.3-3.6
$1A_2$		4.03	2.62	4.25	4.07	4.16	4.1, 4.2
$3A_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.99	4.17	4.50	6.21	6.10	6.0, 5.6-6.2
$1A_1$		14.89		11.34	11.05	10.83	10.7
$3B_2$	$n \rightarrow 3s$		6.03	8.31	6.94	6.92	7.09, 6.7-7.0
$1B_2$			6.07	8.64	7.10	7.07	7.091, 7.13
$3B_2$	$n \rightarrow 3p_z$			9.19		7.83	7.92
$1B_2$				9.47		7.99	7.97, 8.00
$3A_1$	$n \rightarrow 3p_y$		6.93	9.40	7.81	7.92	8.11
$1A_1$				9.57	7.86	8.00	8.14
$3A_2$	$n \rightarrow 3p_x$			9.77		8.22	
$1A_2$				9.80		8.20	
$3B_1$	$5a_1(\sigma) \rightarrow \pi^*$		6.95	8.00		8.52	8.50
$1B_1$			7.86	9.30	9.30	9.49	9.0
$3A_2$	$1b_2(\sigma) \rightarrow \pi^*$			11.34		10.80	
$1A_2$				11.67		11.19	
$3B_1$	$\pi \rightarrow 3s$			11.06	11.27	11.06	
$1B_1$				11.23	11.29	11.16	10.7
$3B_1$	$\pi \rightarrow 3p_z$			11.83		11.98	
$1B_1$				12.10		12.16	11.6-11.9

a) 文献 5, 16.

b) 文献 21.

ことによって調査するためのものであった。⁴⁾ Be 原子や H₂O の基底状態と励起状態の計算では、当時すでに存在していた完全解に非常に近い解を与えることが示された。⁴⁾ BH₃ や別の基底による H₂O の基底状態の計算では、クラスター展開法の利点が確かめられた。^{*} 最近、平尾氏らによって、より大きな基底を用いた場合にも、SAC 法と SAC-CI 法は完全解に近い基底状態と励起状態を与えることが確認されている。¹⁵⁾

次に水分子¹³⁾ とホルムアルデヒド (H₂CO) 分子¹⁶⁾ について、基底状態、励起状態、イオン化状態、電子付加状態の計算を行い、小さな次元の計算で済むにもかかわらず、実験値とよく一致するスペクトルが得られることが示された。同様の研究は、CO₂、N₂O、¹⁴⁾ グリオキサール (C₂H₂O₂)、¹⁷⁾ エチレン (C₂H₄)、¹⁸⁾ NH₄⁺、¹⁹⁾ ピロール (C₅H₅N)、フラン (C₅H₄O)、シクロペンタジエン (C₅H₆)²⁰⁾ についても行われ、理論の検証やスペクトルの同定に利用された。最近、我々はベンゼンの価電子励起とリュドベリー励起を π MO と σ MO を含む大きな active space で計算し、従来の結果を格段に上回る結果を得た。

表 2 に、一例として、ホルムアルデの価電子励起と Rydberg 励起の励起エネルギーを、SAC-CI 法で計算し、実験値や、他の計算法による値と比較した。^{5,16)} FOA は frozen orbital approximation の略で、基底状態の分子軌道をそのまま使った最も粗い分子軌道法の結果、 Δ SCF は励起状態の SCF 法のエネルギーと基底状態のそれとの差をとったもの、SECI は一電子励起配置間の CI によるもの、PCCI は励起状態の SCF 配置をもとに、その一電子励起と二電子励起の CI を加えて励起状態の電子相関を考慮した方法、²¹⁾ SAC-CI は我々のデータである。全体的に見て SAC-CI のデータが、最も実験値との一致が良い。

イオン化のスペクトルは photo-electron スペクトルや ESCA スペクトルによって実測されるが、高いエネルギー領域まで測定すると、分子軌道の数よりも多くのピークが観測される。このことは、分子軌道法によっては直接表現することができない状態の存在を暗示する。図 1 に CO₂ と N₂O の実験による photoelectron スペクトルを示した。²²⁾

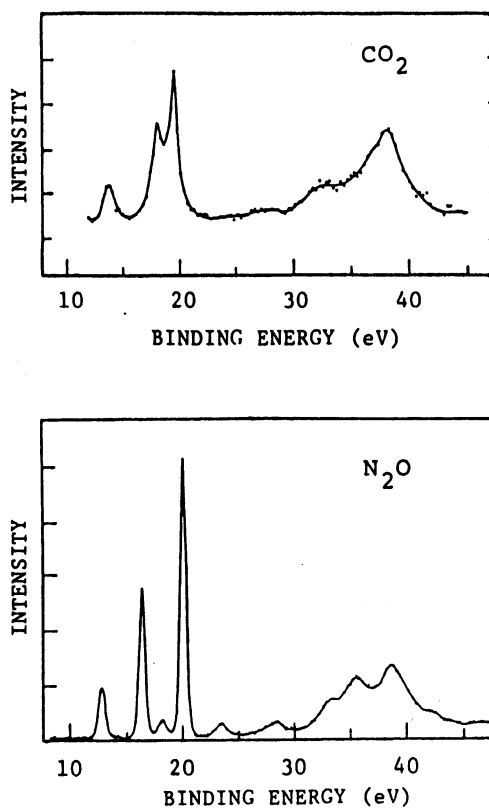


図 1. CO₂ と N₂O の実験による光電子イオン化スペクトル

22 eV 以下の outer valence 領域のピークは鋭い吸収を示しているのに対して、それ以上の inner valence 領域では、ピークはずっと滑らかであり、特に N₂O では多くのピークが見られる。これは振動構造とするにはエネルギー間隔が大きすぎ、明らかに異なる電子状態によるものである。図 2 が、SAC-CI 法によって計算した理論スペクトルである。¹⁴⁾ まず、図 1 の実験スペクトルの特徴がよく再現されていることに気付かれるであろう。さらに、実験ではブロードに見えているピークも、実際はいくつかの吸収の重ね合わせであることも分る。これらのピークは、shake up ピークと呼ばれるもので、図 3 の右側に示すように、1 つの軌道からのイオン化 (I_k) 配置に、イオン化と励起とが同時におこる ($I_i S_j^a$) 二電子的な配置が強くミックスすることによって観測されるものである。このように、inner

* これらの計算では、現在のプログラムとは異なる近似法を採用している。

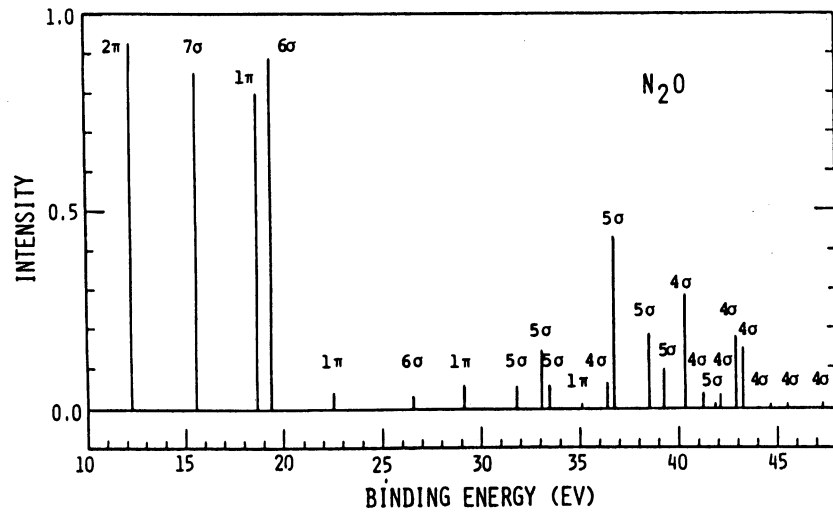
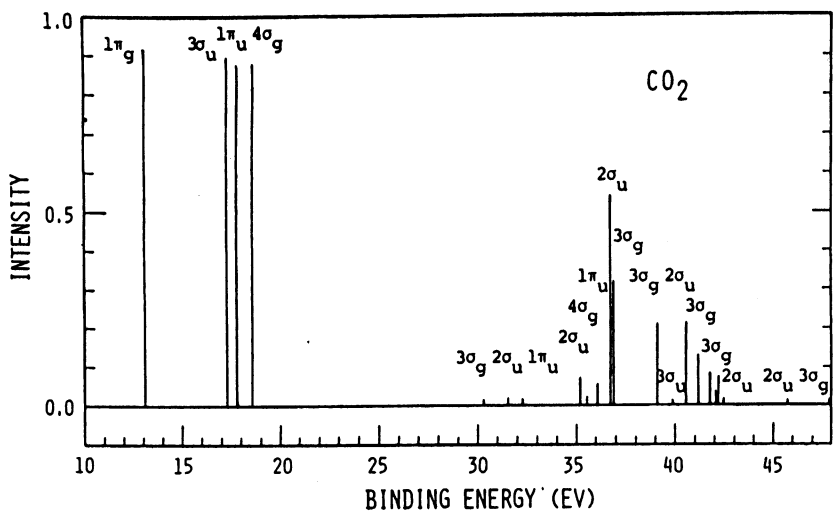


図2. SAC-CI 理論によって計算したCO₂とN₂Oのイオン化スペクトル

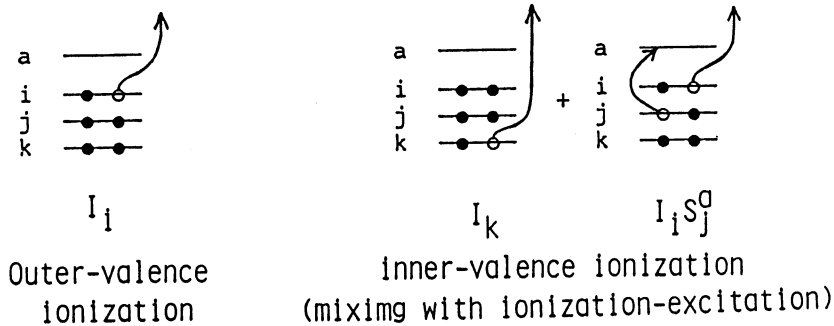
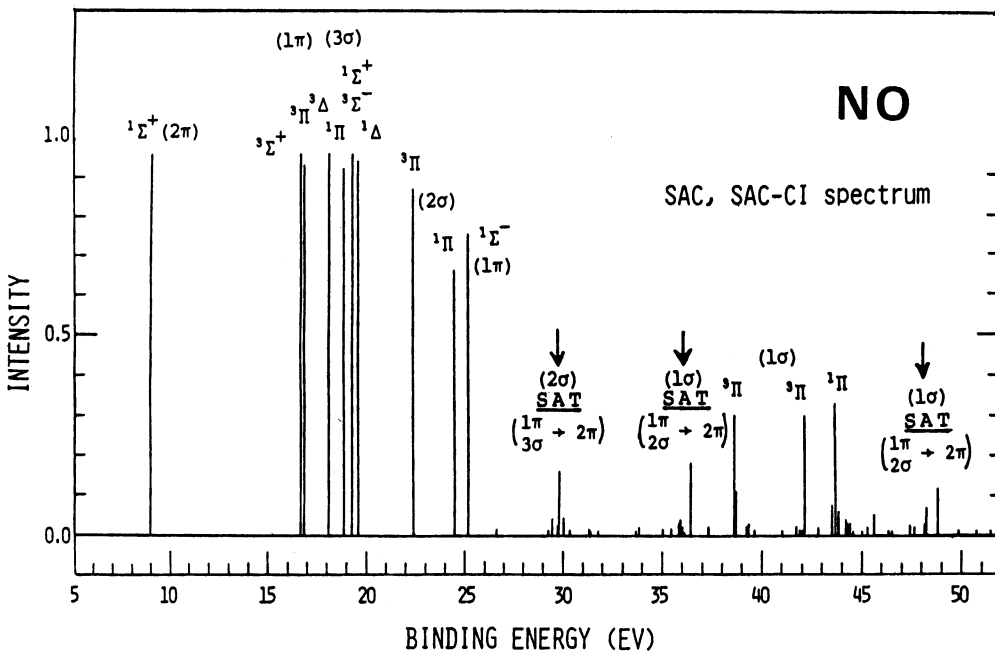
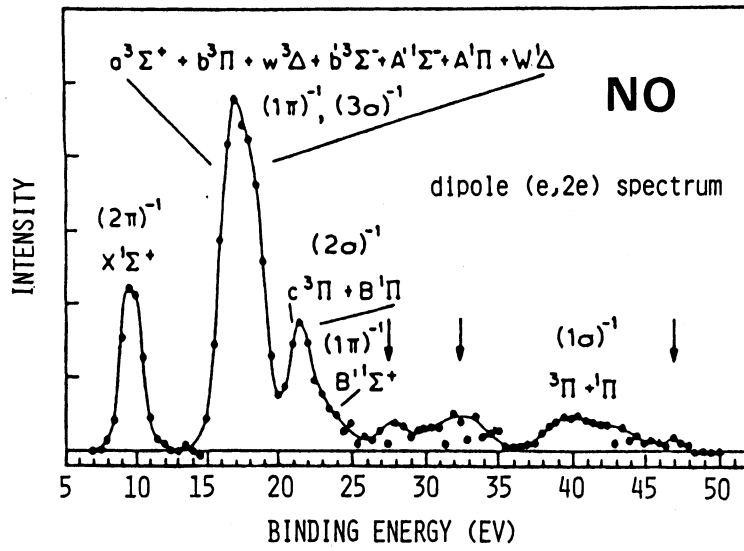


図3. イオン化スペクトルにおける電子過程



(上:実験スペクトル²⁶⁾ 下:理論スペクトル²⁵⁾)

図4. NOラジカルのイオン化スペクトル

valence 領域におけるイオン化スペクトルは、電子相関を考慮した理論によって始めて説明のつくピークであり興味深い。なお、図3の左側に示したものが、分子軌道法の範囲内で記述されるイオン化の過程であり、図1、図2の低エネルギー側のシャープなピークがそれに当る。同様の計算は、 H_2O ,²³⁾ COS , CS_2 ²⁴⁾ についても行っている。

開殻系の分子の電子励起スペクトルやイオン化スペクトルも、あまり多くはないが、いくつか報告がある。本プログラムでは、 NO ラジカル、²⁵⁾ NO_2 ラジカルについて研究を行っている。図4の上例は dipole (e , $2e$) spectroscopy によって Brion 等が測定した NO ラジカルのイオン化スペクトルである。²⁶⁾ 矢印のついてるピークは分子軌道理論によっては同定のできないピークとして、実験家より理論的説明が期待されていたものである。²⁶⁾ 我々は SAC-CI 法によってこのスペクトルを研究し図4の下側に示す理論スペクトルを得た。²⁵⁾ その結果、Brion らが測定した矢印のピークの正体は、ラジカルにおける shake up ピークであり、例えば約30eVにあるピークは、 1π , 3σ の軌道にあった電子のうち1つがイ

オン化し、1つが 2π 軌道に励起するために観測されるものであること、その強度は 2σ MO からのイオン化から借りていること、が判明した。このようなラジカルの高いイオン化状態は、ちょうど、 NO^+ という閉殻分子の二電子的な高い励起状態にあたり、理論的にも実験的にも興味深いものがある。

ラジカルの物性の中で実験的に重要な情報を含むものに、超微細結合定数があり、磁気化学的手段によって観測される。この量は核の位置における電子スピンの密度と関係づけられるが、この量にはスピン相関や電子相関が鋭敏に関係するため、理論的に正しい定量的予測を行うことはそう容易ではない。我々は SAC-CI 法によってラジカルの波動関数を求め、表3に示したような結果を得た。²⁷⁾ UHF は非制限ハートリー・フォック法の結果、AUHF はこれから混ぜもののスピン状態を消去した結果、²⁸⁾ PO は pseudo-orbital 理論²⁹⁾、すなわち、開殻系の SAC 理論を軌道近似のリミットに簡約した理論によるもので、前の2つの軌道理論に比してスピン相関を正しく考慮したもの、SAC-CI は現プログラムの結果で、スピン相関と電子相関を共に正しく考

表3. 幾つかの二重項ラジカルの超微細結合定数の理論値と実験値 (ガウス)

ラジカル	核	理論値				実験値	電子相関の効果 Δa_{ec} ^{c)}
		UHF	AUHF	PO	SAC-CI ^{a)}		
CH_3	C	71.3	24.8	39.4	28.4	28.7 ^{b)} (38.3)	-11.0
	H	-40.6	-13.2	-26.5	-21.9	-24.7 ^{b)} (-23.0)	4.6
CH_3CH_2	C_α	76.4	28.1	45.1	23.9	29.5 ^{b)} (39.1)	-21.2
	C_β	-28.4	-9.3	-18.3	-13.6	-13.6	4.7
	H_α	-39.6	-12.8	-26.0	-18.7	-22.4	7.3
	H_β	24.6	15.7	20.1	22.7	26.9	2.6
BeH	Be	-64.2	-65.8	-62.1	-55.1	-74.1	7.0
	H	71.7	55.0	47.2	67.2	69.1	20.0
HCO	C	167.6	164.1	159.1	134.3	131.0	-24.8
	H	114.8	95.9	109.2	115.3	127.0	6.1
	O	-14.8	-7.9	-14.1	-9.3		4.8
CH_2CH	C_α	206.3	147.2	142.4	113.4	107.6	-29.0
	C_β	-65.7	-15.3	-13.7	-7.4	-8.6	6.3
	H_α	-17.2	7.1	11.1	17.4	13.3	6.3
	H_{cis}	49.6	25.2	24.4	29.3	34.2	4.9
	H_{trans}	66.4	36.5	39.3	47.5	68.5	8.2

a) SAC-CI-NV法の結果

b) 分子振動の効果を補正してある。(C; 9.6 ガウス, H; 1.7 ガウス)

c) 式(23)で定義される。

慮している。最後の欄の Δa_{ec} は電子相関の効果で

$$\Delta a_{ec} = a_{SAC-CI} - a_{PO} \quad (23)$$

で定義される。この表から、SAC-CI法の結果は必ずしも完全に満足すべきものではないが、一様に最も信頼性のある結果を与えていることがわかる。また、電子相関の効果も極めて大切で、特にラジカル中心の原子においてその効果がきわだっていることが見られる。

基底状態や励起状態にある分子のポテンシャル曲線は、最近の分子分光学的の著しい進歩と相まって、

極めて重要な理論的情報として注目を浴びている。

というのは、信頼に足るポテンシャル曲線を検討することによって、新しい実験を計画したり、励起状態のダイナミクスを予測したりするための重要な情報が得られるからである。単一の参照関数に限定している現在のSAC理論の範囲内では、後述するように、このような問題に十分に適応できるとは言いがたいが、それでも、平衡構造の近傍でのポテンシャル面、一重結合の解離または生成しか含まない過程、イオン解離のみを含む過程などについては、現在の理論でも利用できる。図5は Li_2 のポテンシャル曲線であり、基底状態はSAC法で、励起状態は

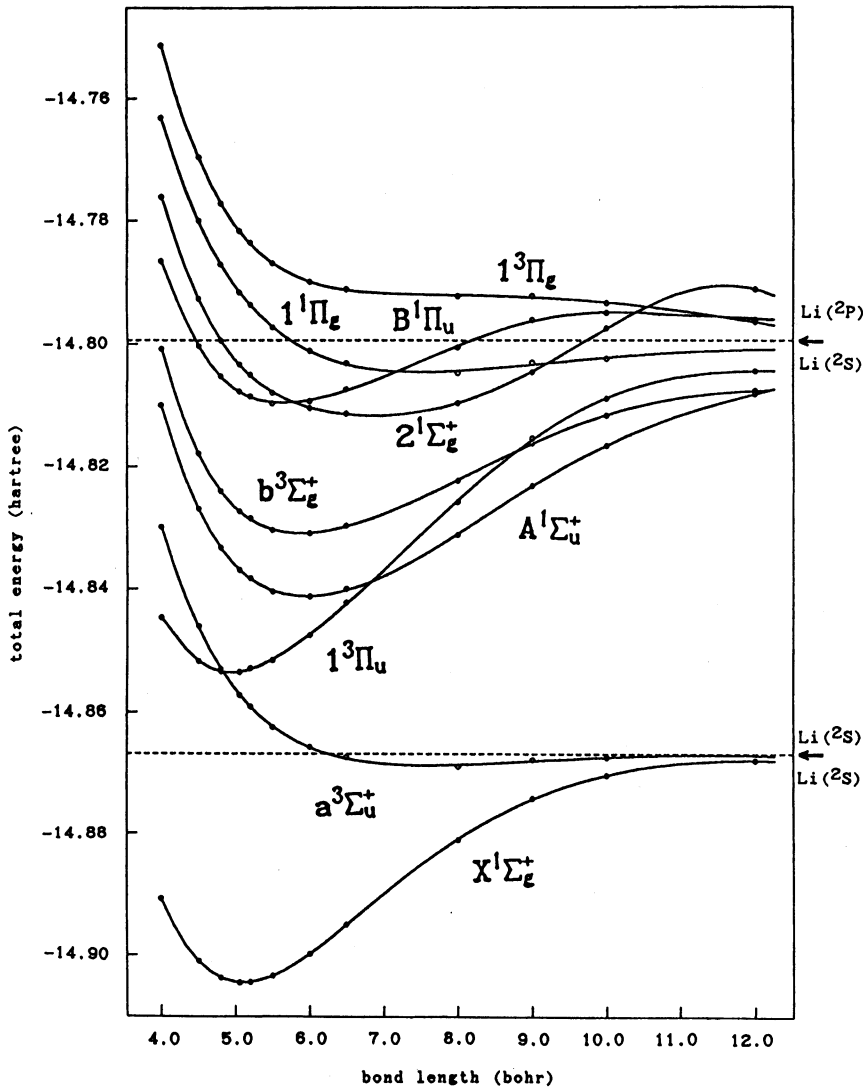


図5. Li_2 の一重項状態と三重項状態のポテンシャル曲線

SAC-CI法で計算したものである。³⁰⁾これらの曲線は、実験や他の信頼に足る理論的研究の結果とも、よく一致している。その外、CO分子のポテンシャル曲線についても、興味ある結果を得ている。³¹⁾

その他の応用として、金属表面への水素分子の吸着のモデルとして、Pd-H₂、Pd₂-H₂系などの基底状態と励起状態のポテンシャル面の研究も行った。³²⁾その主な目的は、このような化学吸着系における基底状態の性質を明らかにすることと、励起状態が化学吸着や解離の電子過程に関しているかどうかを調べるためである。

以上、我々がこの理論とプログラムを開発し、応用してきた現象と結果の概観を述べた。我々の公開の目的は、このプログラムが新しいユーザにより新しい現象の解明に利用されることであり、そこで、今までの利用の仕方が、なんらかのヒントになればと考えている。

6. 現状における制約

現在公開しようとしているプログラムは、同時に、次のような制約も持っている。

まず第1に、対象となる状態は、スピン多重度で一重項、二重項、三重項のいずれかに属していることである。このプログラムでは、これらの状態の基底状態と励起状態が計算できる。空間対称性については制限はないが、対称性による簡約は一次元の対称性のみに限っているため、縮退のある分子種の場合にはより底位の対称性を使う。SAC法で全対称の閉殻状態を計算し、SAC-CI法でその他の状態を計算する。

第2に、現在のSAC法では、多重結合の解裂や生成をふくむ過程の解離極限に近い領域の計算はできない。この理由は理論的なところにあつて、SAC法が式(6)にも示したとおり、単一の行列 10×10 のみを参照関数としているためである。このような場合、多配置の関数を参照関数とする理論が不可欠となり、SAC理論をそのような場合に拡張した Multi-Reference (MR) SAC理論や、³³⁾さらに一般的な Exponentially Generated Wave Function (EGWF)理論³⁴⁾を準備している。プログラムも、その初版にあたるものは完

成しているが、まだ改良を重ねる必要がある。ただ注意すべきは、SAC-CI理論そのものは、本質的に多配置の理論であるということで、考えている分子の任意の1つの状態が、ハートリー・フォック配置が主配置の状態であれば、その状態をSAC法で計算し、他の状態はSAC-CI法で求めることによって信頼性のあるデータを得ることができる。

第3に、実際的な問題として、現在のプログラムでは、分子反発積分をコアメモリー上に載せているため、用いる計算機の大きさに応じて、active orbital 数に上限があることである。大きな分子の計算では、反発積分を実際に用いる active orbital のみに限定することも大切である。

以上の制約のうち、とくに第2の制約は、任意の分子のポテンシャル曲面を計算するうえで重要であり、現在、新しい理論による開発を進めている。

7. プログラムの構成

SAC法とSAC-CI法のプログラムはいくつかのステップの集合であり、表4にプログラムの構成と各ステップの役割について説明した。表4に与えたステップの順番は、実際の計算におけるジョブストリームの順番になっている。前のステップでは、その結果をファイルに書きこみ、後のステップでは前のステップで得た結果を使って仕事を進めてゆく形になっている。このプログラムを使って計算するには、例えばハートリー・フォック法の分子軌道などに基づく分子積分が必要であるが、このような計算のための補助プログラムを表5にまとめた。表5のMOINTプログラムに接続できるハートリー・フォック法のプログラムとしては、HONDO, GAMESS, GAUSS 70, POLYATOMなどがある。実際の計算では、このようなジョブストリームに対応するJCLを作り、入力を全て定義してゆく必要があるが、そのための説明は表5のGUIDEというプログラムにまとめている。実際に使われる際に参照されたい。¹⁾

表4. SAC法とSAC-CI法のプログラムシステムにおけるステップの構成とその役割

Step名	主 な 仕 事	主 な 入 力	主 な 出 力
PRES	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC計算とSAC-CI計算で用いる linked operator のラベルを定義 ◦ 対称性によって linked operator を分類 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ active MOの数 ◦ orbitalの対称性 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ linked operator のラベル
CIMX	<ul style="list-style-type: none"> ◦ linked operator の selection ◦ linked operator の積分 ◦ SECIの実行 (励起状態の SAC-CIの初期値として) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 分子積分 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ selection 後の linked operator ◦ linked operator の関与する配値間積分
CID	<ul style="list-style-type: none"> ◦ linked operator のみの CI の対角化 (iterative 法) ◦ dimension が小さいとき 直接法で解く事もできる DAS 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ CIの固有値と固有ベクトル
ULINT 1	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC計算に用いる unlinked 項の積分の計算 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 分子積分 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC 計算で用いる unlinked 項の積分
SAC	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC方程式を解く non-variational法を推薦する。 (iterative 法) ◦ dimension が小さいとき 直接法で解く事もできる DSAC 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC法の解
ULINT 2	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CI 計算に用いる unlinked 項の積分の計算 (プログラムは ULINT1 と同一) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 分子積分 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CIで用いる unlinked 項の積分
SCIV	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CI 方程式を解く variational 法 (iterative 法) ◦ dimension が小さいとき 直接法で解く事もできる DAS 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CI-V の固有値と固有ベクトル
SCINV	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CI 方程式を解く non-variational 法 (iterative 法) ◦ dimension が小さいとき 直接法で解く事もできる DNAS 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC-CI-NV の固有値と固有ベクトル
DENS	<ul style="list-style-type: none"> ◦ SAC法とSAC-CI法の密度行列と natural orbital の計算 ◦ transition density の計算 ◦ spin density の計算 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ natural orbital ◦ transition density ◦ spin density matrix
PROP	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 種々の一電子演算子の期待値の計算 ◦ 遷移モーメントの計算 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ 一電子的性質 ◦ 遷移モーメント

注1) Step名はジョブ・ストリームの順に並べてある。

注2) 下の step では、上の step で得た出力結果を入力として利用する。
この情報伝達は、fileを通じて行われる。

注3) ULINT 2以後は、SAC-CIの計算にあたり、singlet 励起、triplet 励起、イオン化、電子付加に応じて、JCLを重ねる。

注4) Stepの随所で、富士通のSSL (Scientific Subroutine Library) をcallしているため、異なる計算機を用いる場合は注意を要する。分子科学研究所電子計算機センターを通じて公開したバージョンでは、NUMPACのサブルーチンをcallし、それらは1つのグループにまとめてあるので、この問題はない。

表5. 補助プログラムの名称とその役割

ステップ	主 な 役 割
GUIDE	プログラムの説明とJCLの作成ガイド, JCLの例
SET	プログラムの dimension の設定 (PL/I で書かれている。)
ERI	原子積分から分子積分の作成 (HONDO, GAMESS, Gaussian 70, Polyatom の SCF プログラムの結果が使える。)
FOCK	canonical orbital 以外の場合の Fock matrix の作成
FILE	間接法と直接法間のファイル・インターフェイスの整合
GSUM	いくつかの分子構造に対する linked operator の和集合
SATEI	shake up プロセスをふくむイオン化スペクトルの強度の計算
ANALY	SAC と SAC-CI の結果の解析に便利なプログラム
COMCG	コモン・ファイル情報の変更のためのプログラム
OUT	出力リストの例 (out list 形式)

8. おわりに

以上、本稿では、今回公開することができた SAC 法と SAC-CI 法のプログラムが、どのような理論に基づき、どのような考え方に立脚しているのか、現プログラムは、どのような理論の枠組の中で構成されているのか、今迄、どのような現象の解明に利用され、その精度はどの程度であったのか、また、現段階ではどのような制約があるのか、などを中心に、大まかに理解していただくことを目標とした。プログラムの構成とその流れについても、荒筋を示しておいたので、このプログラムの輪郭についても御理解いただけたものと思う。

本稿が何らかの形で御目にとまり、読んでみようとされた読者は、多分、御自分自身の解明すべき問題をお持ちで、その現象は、何らかの形で、私達の興味とも近いものではないだろうかと思像する。本稿によって、この SAC 法と SAC-CI 法のプログラムが実際に役に立ちそうなのかどうかの判断は、おおよそはつくだろうと思う。その辺りの問題をふくめて、御相談なさりたい方は、遠慮なく筆者まで御連絡いただければと思う。もっと時間のある方は、原報なり GUIDE なりを参考にさせていただくのも良いと思う。いずれにせよ、このプログラムが、筆者の思いもかけなかったところで、何らかの成果を

出してくれれば、望外の喜びである。

このプログラムの作成にあたって、筆者が意図したことは、理論の作成と並行していたこともあって、SAC 理論と SAC-CI 理論で解明することのできる現象にとりあえず応用し、結果を得るということにあり、必ずしもプログラムを速くするか、きれいにするとかという点を重視しなかった。その意味でもまだまだ改良の余地が多分にあり、いろいろ御批判をいただきたいと考えている。

最後に、このプログラムの作成にあたって、当時滋賀医科大学におられた平尾公彦氏（現名大）および石油化学科と分子工学専攻の米澤研究室理論グループの方々に、いろいろ御協力いただいた。とりわけ、現在室蘭工業大学におられる太田勝久君、現在日立製作所の研究所におられる午尾二郎君、波田稚彦君、現在広島大学の諫田克哉君、現 D2 の北尾修君に厚く御礼を申し述べたい。表 5 の GUIDE は、北尾君が率先して作ってくれたものをもとに作成したもので、新しいユーザに説明する際に大変重宝をしていることも記しておきたい。

本プログラムの一部は、京都大学大型計算機センターの開発計画の下で行った。いろいろ御援助いただいた、京都大学大型計算機センター、分子科学研究所電子計算機センターに、心より御礼を申し述べます。

[参考文献]

- 1) 中辻 博:「分子の基底状態と励起, イオン化, アニオン化状態に対するSAC法とSAC-CI法のプログラム・システム」, 京都大学大型計算機センター, 1985.
- 2) H. Nakatsuji and K. Hirao: *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).
- 3) H. Nakatsuji: *Chem. Phys. Lett.* **59**, 362 (1978).
- 4) H. Nakatsuji: *Chem. Phys. Lett.* **67**, 329, 334 (1979).
- 5) 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治:「三訂一量子化学入門」, 下巻, p. 511, 化学同人, (1983).
- 6) 藤永 茂:「分子軌道法」, 岩波書店, 1980.
- 7) O. Sinanoğlu: *J. Chem. Phys.* **36**, 706, 3198 (1962); *Adv. Chem. Phys.* **6**, 315 (1964).
- 8) J. Cizek: *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- 9) R. J. Bartlett: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- 10) J. Paldus: in "New Horizons of Quantum Chemistry", ed. by P. -O. Löwdin and B. Pullman, D. Reidel, Pub. Co., p. 31, 1983.
- 11) D. J. Thouless: *Nucl. Phys.* **21**, 225 (1960).
- 12) K. Hirao and H. Nakatsuji: *J. Comp. Phys.* **45**, 246 (1982).
- 13) H. Nakatsuji and K. Hirao: *Intern. J. Quantum Chem.* **20**, 1301 (1981).
- 14) H. Nakatsuji: *Chem. Phys.* **75**, 425 (1983).
- 15) K. Hirao and Y. Hatano: *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 519 (1983); *Chem. Phys. Lett.* (1984). See also, R. J. Bartlett, H. Sekino, and G. Purvis III, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 66 (1983).
- 16) H. Nakatsuji: K. Ohta, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **75**, 2952 (1981).
- 17) K. Hirao: *J. Chem. Phys.* **79**, 5000 (1983).
- 18) H. Nakatsuji: *J. Chem. Phys.* **80**, 3703 (1984).
- 19) K. Hirao: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6283 (1984).
- 20) H. Nakatsuji, O. Kitao, and T. Yonezawa: *J. Chem. Phys.* **83**, 723 (1985).
- 21) S. R. Langhoff and E. R. Davidson: *J. Chem. Phys.* **64**, 4699 (1976).
- 22) C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn, and K. Siegbahn: *J. Electron Spectrosc.* **1**, 131 (1972); U. Gelius, *J. Electron Spectrosc.* **5**, 985 (1974).
- 23) H. Nakatsuji and T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 426 (1982).
- 24) H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* **76**, 283 (1983).
- 25) H. Nakatsuji: *Intern. J. Quantum Chem. Symp.* **17**, 241 (1983).
- 26) C. E. Brion and K. H. Tan: *J. Electron Spectrosc.* **23**, 1 (1981).
- 27) H. Nakatsuji, K. Ohta, and T. Yonezawa: *J. Phys. Chem.* **87**, 3068 (1983).
- 28) H. Nakatsuji, H. Kato and T. Yonezawa: *J. Chem. Phys.* **51**, 3175 (1969).
- 29) H. Nakatsuji and K. Hirao: *J. Chem. Phys.* **68**, 4279 (1978).
- 30) H. Nakatsuji, J. Ushio, and T. Yonezawa: *Can. J. Chem.* **63**, 1857 (1985).
- 31) O. Kitao and H. Nakatsuji: *Proc. Indian Acad. Sci.* **96**, 155 (1986).
- 32) H. Nakatsuji and M. Hada: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8264 (1985).
- 33) H. Nakatsuji: *J. Chem. Phys.* **83**, 713 (1985).
- 34) H. Nakatsuji: *J. Chem. Phys.* **83**, 5743 (1985).