

Scaled Schrödinger equation と静電力理論、SAC-CI 理論の複合理論. 応用

(認定 NPO 法人量子化学研究協会¹⁾ ○中嶋 浩之¹・中辻 博¹

Scaled Schrödinger Equation, ESF and SAC-CI Combined Theory. Application (¹Quantum Chemistry Research Institute) ○Hiroyuki Nakashima,¹ Hiroshi Nakatsuji¹

An efficient and powerful theory, that combines the free complement (FC) theory based on the Scaled Schrödinger equation, electrostatic force (ESF) theory, and SAC/SAC-CI theory, was developed recently by Nakatsuji. In the present work, we applied this theory to several molecules and calculated their accurate ground, singlet and triplet excited, and ionized states. Not only the energetic results, we analyzed the forces acting on the nuclei and density maps. This combined theory should be useful for studying structures, reactions and dynamics.

Keywords : Scaled Schrödinger Equation; Free Complement Theory; Electrostatic Force Theory; SAC-CI Theory; Excited States

シュレーディンガー方程式の正確な解を導く自由完備関数 (FC) 理論 [1]、exact concept である静電力 (ESF) 理論 [2]、基底・励起・イオン化状態を扱う SAC/SAC-CI 理論 [3] の 3 理論を融合する有用な複合理論が中辻により提案された。

本研究では、この複合理論を、主に N 原子を含有する化合物に応用する。まず N₂ 分子の励起エネルギーとイオン化エネルギーを本理論で計算した。Minimal STO とその微分基底を出発関数として FC 理論を 2 次まで作用し、Rydberg 関数を加えた。Valence, Rydberg 励起とイオン化ポテンシャル(図 1) に対し、平均誤差 0.15 eV で実験値と一致する高精度な解が得られた。

図 2 に $^1\Sigma_u^-(\pi_u-\pi_g^*)$ Valence 励起状態と $^1\Sigma_u^+(\sigma_g-3s\sigma_u)$ Rydberg 励起状態の差の Force と電子密度分布を示している。Valence $^1\Sigma_u^-$ 励起状態は、反結合 π^* 軌道への励起で N₂ 軸外側の Valence 領域の電子密度が増加し N 原子核が外側に強く引かれている。一方、Rydberg $^1\Sigma_u^+$ 励起状態は、Rydberg 軌道が広く分布しているため N 原子核にかかる力が小さく、構造変化が小さいことが示唆される。

このように本計算理論は結果が精密なだけでなく visual な解析をすることができ、化学研究への実際の・概念的有用性も得られることが確かめられた。

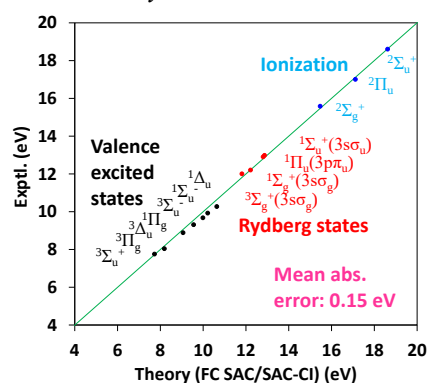


図 1. 励起エネルギー、イオン化エネルギーの計算値(FC order=2 & Force + Rydberg)と実験値の比較

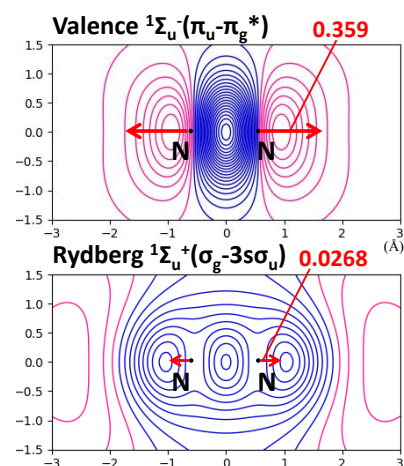


図 2. 基底状態との差の Force と電子密度分布(分子軸より 1 a.u. の位置、赤:プラス、青:マイナス)