

(¹ 首都大院理工、² JST-CREST、³ 量子化学研究協会) 本田康^{1,2}、中辻博^{2,3}、波田雅彦^{1,2}

【はじめに】磁気円二色性(MCD)は主に光学不活性分子の吸収スペクトルの帰属や振電相互作用の研究などに利用される重要な物性である。しかしそのスペクトル形状は一般に複雑であり、高い信頼性での解析のためにも MCD スペクトルの理論的予言は極めて意義深い。理論的に MCD スペクトルを求めるには、Faraday A 項、B 項、C 項と呼ばれる量を計算すればよい。このうち A 項、C 項の計算は比較的容易だが、B 項の計算は波動関数の磁場微分を含むため、これまで精密な計算が困難であった。そこで本研究では基底/励起状態を高精度で計算できる SAC-CI 法を用いて Faraday B 項を解析的に求めるプログラムを作成し、簡単な分子への応用を行った。また、SE-CI および SD-CI 波動関数を用いた MCD 計算も行い、結果の比較を行った。

【理論】以下、系に縮退がない場合を考える。その場合、Faraday 各項のうち B 項のみが値をもつ。B 項は磁場による 2 次の Zeeman 効果の大きさを表し、z 方向に光と磁場を加えた場合、式(1)で与えられる。

$$B = \left[\frac{\partial}{\partial B_z} \text{Im} \langle \Psi_g | x | \Psi_e \rangle \langle \Psi_e | y | \Psi_g \rangle \right]_{B_z=0} \quad (1)$$

ここで B_z は z 方向の磁場の強さであり、 Ψ_g , Ψ_e はそれぞれ基底および励起状態波動関数である。さて、B 項の計算において新たに計算せねばならない量は

$$\frac{\partial}{\partial B} \langle \Psi_g | \mathbf{r} | \Psi_e \rangle \quad (2)$$

であり、 Ψ_g , Ψ_e に SAC/SAC-CI 波動関数を採用すると、

$$\langle \Psi_{\text{SAC}} | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_{\text{SAC-CI}} \rangle = \sum_{IJK} c_I^* c_J d_K \langle \Psi_{\text{HF}} | S_I \hat{\mathbf{r}} S_J^\dagger R_K^\dagger | \Psi_{\text{HF}} \rangle \equiv \sum_{IJK} c_I^* c_J d_K \mathbf{r}_{I,JK} \quad (3)$$

であることから、式(2)の遷移モーメント微分は、次式のように書き下される。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial B} \langle \Psi_{\text{SAC}} | \mathbf{r} | \Psi_{\text{SAC-CI}} \rangle \\ &= \sum_{IJK} c_I c_J d_K \frac{\partial \mathbf{r}_{I,JK}}{\partial B} + \sum_{IJK} c_I c_J \frac{\partial d_K}{\partial B} \mathbf{r}_{I,JK} + \sum_{I \neq 0} \sum_{JK} \frac{\partial c_I}{\partial B} c_J d_K (\mathbf{r}_{J,IK} - \mathbf{r}_{I,JK}) \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)のうち、 $\partial c_I / \partial B$, $\partial d_K / \partial B$ 以外の量は容易に求められ、 $\partial c_I / \partial B$, $\partial d_K / \partial B$ は次の coupled-perturbed (CP)-SAC 方程式(5)

$$\sum_{I \neq 0} \left(\sum_J c_J H_{I',JJ} - E_{\text{SAC}} T_{II} \right) \frac{\partial c_I}{\partial B} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_{I'0}}{\partial B} + \sum_{JJ} c_I c_J \frac{\partial H_{I',JJ}}{\partial B} \right) \quad (5)$$

および CP-SACCI-NV 方程式(6)もしくは CP-SACCI-V 方程式(7)の解として得られる。

$$\sum_K \left(\sum_I c_I H_{K',IK} - E_{\text{SAC-CI}} T_{K'K} \right) \frac{\partial d_K}{\partial B} = -\sum_K d_K \left(\sum_I c_I \frac{\partial H_{K',IK}}{\partial B} + \sum_{I \neq 0} \frac{\partial c_I}{\partial B} H_{K',IK} \right) \quad (6)$$

$$\sum_K \left(\sum_I c_I H_{K^+,IK} - E_{\text{SAC-CI}} T_{K'K} \right) \frac{\partial d_K}{\partial B} = -\sum_K d_K \left(\sum_I c_I \frac{\partial H_{K^+,IK}}{\partial B} + \sum_{I \neq 0} \frac{\partial c_I}{\partial B} H_{K^+,IK} \right) \quad (7)$$

$$\text{ただし、} H_{K^+,IK} = \frac{H_{K',IK} + H_{K,IK'}}{2}, \quad H_{K^-,IK} = \frac{H_{K',IK} - H_{K,IK'}}{2}$$

ここで、 I, I', J は SAC 励起配置の、 K, K' は SAC-CI 励起配置の index である。また、式(3)~(7)で unlinked 項の寄与を無視し、波動関数に SECI、SDCI 法を採用すると、それぞれの方法での B 項が求まる。

【計算結果】下表に H_3^+ 、 H_2O 、エチレンについての Faraday B 項を SE-CI 法、SD-CI 法、および SAC-CI(-V)法で計算した結果を示す。計算は全て full active space で、配置選択は施さずに行った。計算結果より、いずれの分子においても、SE-CI SD-CI の変化と SD-CI SAC-CI の変化は逆向きであり、電子相関を考慮した SAC-CI 法が SE-CI 法の結果を reasonable に補正していることがわかる。またエチレンにおいて SECI-SOS 法 SECI 解析的微分法の変化と、SE-CI SD-CI もしくは SE-CI SAC-CI の変化が同傾向を示していることは、上記の電子相関効果と consistent である。

表 各方法で計算した MCD Faraday B 項 (10^{-3} (Debye)²(Bohr magneton)/ cm^{-1} 単位)

molecule /basis set	state	present results			previous results
		SE-CI	SD-CI	SAC-CI	SECI-SOS ^a
H_3^+ / D95**	S_1	0.2139	0.1531	0.1351	
	S_2	0.0504	0.0479	0.0479	
H_2O / D95	S_1	0.1144	0.1093	0.1387	
	S_3	0.0770	0.0420	0.1122	
	S_4	-0.0839	-0.0687	-0.0854	
ethylene / D95	S_2	0.0373	0.0072	0.0103	-0.0242
	S_5	-0.0014	-0.0002	-0.0032	-0.0005
	S_8	-0.0496	0.1345	0.0472	-0.1860
	S_9	0.1372	0.0036	-0.0021	0.2199

^a 全ての SECI 状態についての sum-over-state 計算 (JCP 123, 164113, 2005)

次に、SE-CI、SD-CI、SAC-CI 法によって得られた H_2O およびエチレンの MCD スペクトルを下図に示す（これらの分子では B 項のみが非ゼロなので、下図の B 項強度は MCD 強度と等価である）。この図より、SE-CI SD-CI SAC-CI となるにしたがって各吸収帯が低エネルギーシフトしていること、このエネルギーシフトを度外視すればこれらの分子の MCD スペクトル形状自体は SE-CI 法で定性的に記述できていること、しかしながら定量的には SAC-CI の MCD 計算結果と SE-CI、SD-CI の結果で無視できない差が見られること等がわかる。より大規模な分子の MCD については、現在計算中である。

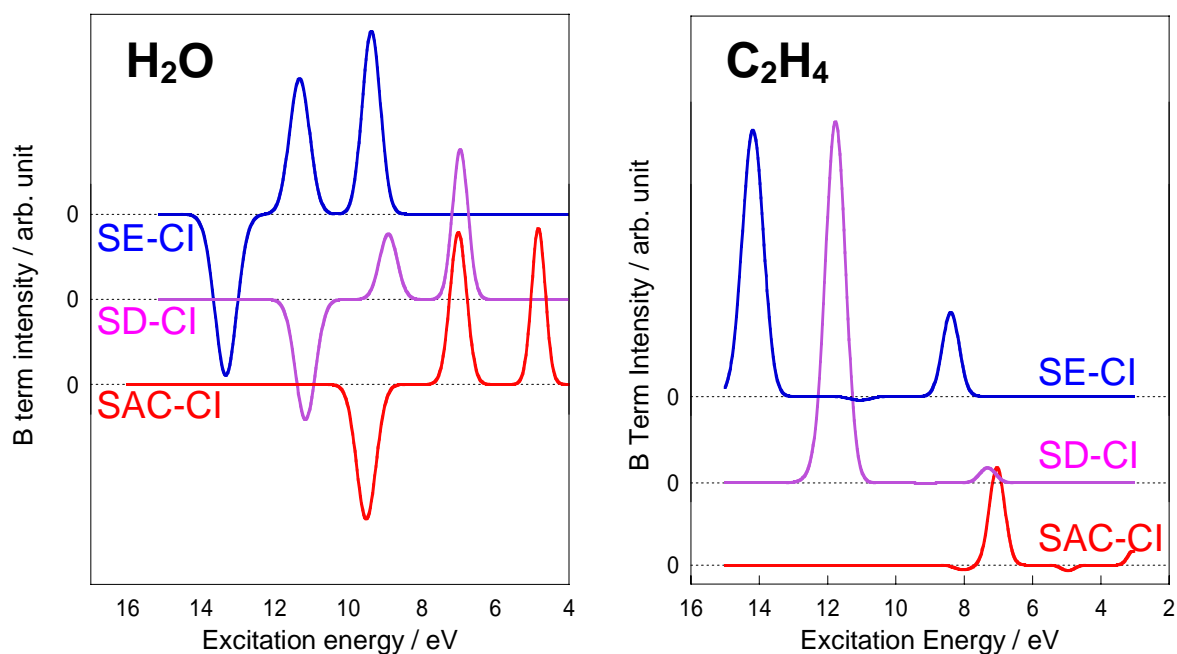


図 各計算方法による H_2O (左)およびエチレン(右)の MCD スペクトル