

3E14 TD-UDFT 法に基づく量子マスター方程式法による 開殻分子系の動的分極率についての理論的研究

(阪大院基礎工) ○岸亮平、藤井宏旭、南拓也、中野雅由

【序】 開殻一重項分子系の(非)線形光学効果とその構造-特性相関は、理論的には擬縮退電子構造と光学遷移特性、磁氣的相互作用との相関関係という観点[1]から、非常に興味深い研究対象である。実験的には、これまで安定な開殻一重項分子の合成や光学物性値についての知見は非常に限られていたため、理論および実験両面から系統的な研究が必要という現状にある。我々はこれまで、開殻一重項分子系に基づく新規設計指針の提案を目的とした理論研究を行ってきた[1]が、これらの研究は摂動論に基づく静的/動的(超)分極率の解析に主眼をおいており、動的な外場に対する開殻系の電子ダイナミクスについては未開拓な状況にある。

一方、我々は最近、*ab initio* MO 法に基づく 1 電子励起 CI (CIS) 法と量子マスター方程式(QME)法とを結合させた量子ダイナミクス手法 (MOQME 法) を開発し、電子-ホール分布の時間発展や動的な分極率の計算法および解析法について提案してきた[2]。さらに開殻分子系への適用を考え、*broken-symmetry* MO 法に基づくスキームと、動的(超)分極率の計算や解析法の構築を行っている。本研究では MOQME 法の拡張として、スピン非制限時間依存 DFT (TD-UDFT) 法をもとに励起状態モデルを構築し、量子ダイナミクスを実行する方法を新たに構築することを目的とする。

【方法】 本研究では、これまでの CIS 法に基づく MOQME 法との類似性の観点から、励起エネルギーや遷移双極子モーメントなどの遷移プロパティを Tamm-Dancoff 近似下での TD-UDFT (以降 TDA-UDFT) 法により算出する。HF 型交換のみによる TDA では CIS 計算の結果と一致することから、以前の MOQME の定義をそのまま適用可能である。得られた諸物性量をもとに、外部電場照射下での系の縮約密度行列 $\rho_{\alpha\beta}(t)$ の時間発展を QME 法により計算する。分極密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)$ の空間分布は、以前の MOQME での定義[2]と同様に縮約密度行列の時間発展と Kohn-Sham 軌道から構成される 1 電子縮約密度行列により動的に表現される。さらに動的な分極率 $\alpha_{ll}(-\omega; \omega)$ を非摂動的な非線形感受率の定義[3]より、 $\alpha_{ll}(-\omega; \omega) = P^l(\omega)/\epsilon^l(\omega)$ から算出する。ここで、 $P^l(\omega)$ と $\epsilon^l(\omega)$ は周波数領域での系の分極と印加電場であり、これらは前述の分極と電場の l 軸方向成分 $P^l(t)$ 、 $\epsilon^l(t)$ のフーリエ変換より求められ、電場 ϵ は高次の分極効果が十分小さくなるように設定する。また、分極密度のフーリエ変換 $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ から動的な分極率密度 $\rho(\mathbf{r}, -\omega; \omega)$ を次のように定義する。

$$\alpha_{ll}(-\omega; \omega) = -\int r^l \rho_l(\mathbf{r}, -\omega; \omega) d\mathbf{r} \quad \text{ただし、} \rho_l(\mathbf{r}, -\omega; \omega) = \frac{\rho(\mathbf{r}, \omega)}{\epsilon^l(\omega)} \quad (1)$$

この動的な分極率密度は振動分極の中で印加電場に比例する周波数 ω で振動する密度の成分を取り出したもので、分極の起源となる空間的な電荷の増減が可視化される。

【計算】 開殻一重項分子のモデルとして解離過程における H_2 分子と 1,3-dipole 系 (図

1) を例にとり、非共鳴領域での動的分極率を計算した。1,3-dipole 系は中心原子を変えることで系の開殻性 [ジラジカル因子(y)により表す] を制御できる。1,3-dipole 系の構造最適化は UB3LYP/6-31G**により C_{2v} 対称性を保持するように行った。また、TDA 計算は H_2 では(6)-31G(*)+diffuse sp 基底を用いてすべての励起状態を、1,3-dipole 系では 6-31G**基底を用いてエネルギーの低い 500 状態をそれぞれ求め、QME 法で計算する状態 $\{\alpha\}$ とした。以上の条件で、HF 型交換、および B3LYP、BHandHLYP の各 Hybrid 汎関数を用いた TDA-UDFT 計算を NWChem 5.1 により行った。また、高精度電子相関計算による有限場法での静的分極率の結果を参照値として比較した。

H_2 分子の解離過程では、通常の TD-UDFT 計算から算出した結果と比較した(図 2)。その結果、1) full CI の結果は y が小さな領域で最大値を取る、2) HF 型交換の割合が大きい UBHandHLYP の結果が定性的に最も full CI の曲線と近い(α の最大値の full CI との比較: TD 136%, TDA 174%)、3) y の小さな領域で TDA-UDFT は TD-UDFT の結果に比べ絶対値を過大評価するが、 y が中間から大きな領域では差が小さくなる、ということがわかった。HF 型交換の重要性は高次の分極についても知られている[1]。

1,3-dipole 系でも、 H_2 の場合と同様の大小関係の傾向が見られ、 y が大きな領域では UBHandHLYP 汎関数による結果は、UCCSD の分極率の y 依存性を定性的、半定量的に再現している(図 3)。また値だけでなく、分極率密度も UCCSD の(静的な)結果を再現することがわかり、密度の線形応答もよく記述できると考えられる(図 4)。

以上より、開殻系の分極率の計算において HF 型交換の効果の重要性が示された。また y が中間から大きな分子では、TDA-UDFT に基づく本手法による分極率計算と解析法の有用性が示された。今後は大きな開殻分子での汎関数依存性を検討する。

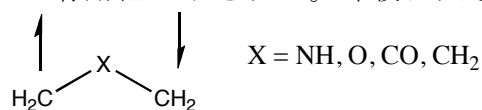


図 1. 1,3-dipole 系の構造

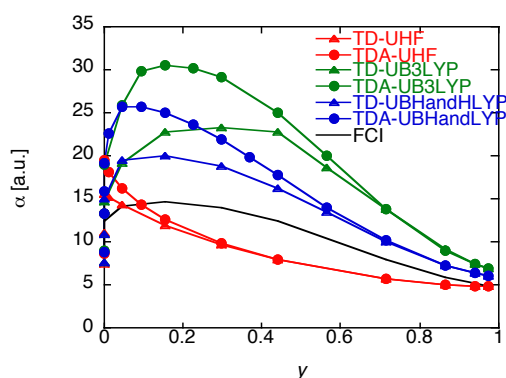


図 2. H_2 解離過程での動的 α
($\omega = 5000 \text{ cm}^{-1}$) の y 依存性

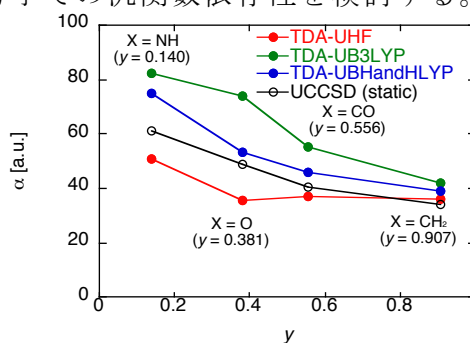


図 3. 1,3-dipole 系での動的 α
($\omega = 3000 \text{ cm}^{-1}$) の y 依存性

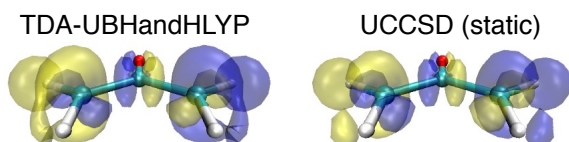


図 4. X = CO での分極率密度図 (黄/青 : $\pm 0.1 \text{ a.u.}$)

【参考文献】 [1] M. Nakano, et al., Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J. Phys. Chem. A, 109, 885 (2005); J. Chem. Phys. 131, 114316 (2009). [2] M. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. 460, 370 (2008); R. Kishi, et al., J. Phys. Chem. A 113, 5455 (2009). [3] M. Nakano and K. Yamaguchi, Phys. Rev. A, 50, 2989 (1994).