

## 1P124

Cl<sub>2</sub>分子の遷移双極子モーメントの計算方法依存性に関する理論的研究

(慶大院理工) ○松岡 貴英, 藪下 聡

[序] 光解離過程の動力学計算やスペクトル計算を行う際には, 2つの量子準位間の光学遷移確率を与える遷移双極子モーメント(TDM)の情報が必要である. 配置間相互作用法(CI)を用いる場合, 通常 TDM は遷移密度行列と双極子演算子の 1 電子積分を用いて直接以下のように表す.

$$\bar{\mu}_{IJ} = \sum_{i,j} \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_j \rangle \Gamma_{ij}^{IJ} \quad (1)$$

ここで  $\bar{\mu}$ ,  $\Gamma$ ,  $\phi$  は, それぞれ状態 I と J の TDM, 遷移密度行列と分子軌道(MO)であり, 上式は MO を基底とした場合の length-form の式である. 一方, 分子系ハミルトニアンに電場強度  $\epsilon$  の静電場を追加し, その応答量として TDM を次のように計算することも可能である.

$$\bar{\mu}_{IJ} = (E_J - E_I) \left\langle \Psi_I \left| \frac{\partial \Psi_J}{\partial \epsilon} \right. \right\rangle = (E_J - E_I) \left[ \sum_K C_K^I \frac{\partial C_K^J}{\partial \epsilon} + \sum_{i,j} \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial \phi_j}{\partial \epsilon} \right. \right\rangle \Gamma_{ij}^{IJ} \right] \quad (2)$$

ここで  $E_I$ ,  $\Psi_I$ ,  $C_K^I$  はそれぞれ状態 I のエネルギーと CI 波動関数, K 番目の CI 係数である. (2)式が示す通り, TDM は CI 係数に依存する部分と MO に依存する部分に分けることができる. 実際に 2 原子分子を例に TDM を多参照 1 電子励起 CI(MRSCI)と多参照 2 電子励起 CI(MRSDCI)で計算すると, MRSCI の方が実験値に近く, 逆に高精度とされている MRSDCI の方が TDM の精度は低く, その MO 依存性が強くかつ数値的に不安定な場合が多い.

従来の SDCI と同程度の計算コストで 4 電子励起配置までの寄与を近似的に含める計算方法として averaged quadratic coupled cluster 法(AQCC)がある[1]. この方法は, 4 電子励起配置までの寄与を平均化することによって計算コストの削減を実現している. AQCC 法では波動関数は得られないが, 線形応答理論(LRT)を応用した AQCCCLRT により 4 電子励起配置までを含めた TDM を計算することができる. Cl<sub>2</sub>を対象に多参照 AQCCCLRT(MRAQCCCLRT)で計算した結果, この方法による TDM は, SDCI でみられるような難点を示すことなく, また数値的安定性を持つことが分かった.

本研究の目的は, 異なる配置空間の CI(MRSCI, MRSDCI, MRAQCCCLRT)法により TDM を計算し, 特に MRSDCI 法の TDM の精度が低い場合の原因を調べ, その振る舞いを分析することである. Cl<sub>2</sub>分子の X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> と C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> 状態間の TDM を対象とした.

[計算] Cl<sub>2</sub>分子の基底状態 X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> と励起状態 C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> の電子状態計算を, COLUMBUS(5.9.2)[1]を用いて計算した. 計算は D<sub>2h</sub> の symmetry orbital で行い, 基底関数は aug-cc-pvqz を用いた. MO は 3 通りの方法で計算した: (SSSCF) X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> 状態の主配置についての SCF; (SASCF) Cl の 3p 由来の軌道準位に 10 電子を配置した状態(5σ<sub>g</sub> 2π<sub>u</sub> 2π<sub>g</sub> 5σ<sub>u</sub>)<sup>10</sup> の平均エネルギーについての SCF; (MCSCF) SASCF の分子軌道を初期ベクトル, (5σ<sub>g</sub> 2π<sub>u</sub> 2π<sub>g</sub> 5σ<sub>u</sub>)を活性空間として, X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> 状態と C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> 状態のエネルギーを平均化した SAMCSCF の計算を行った. これらの分子軌道を用いて, MRSCI, MRSDCI, MRAQCCCLRT 計算を行った.

[結果と考察] 平衡核間距離 3.76bohr における垂直励起エネルギーと TDM の計算結果を表 1 に記す. SASCF と MCSCF の場合, SDCI によって得られた TDM は 1 オーダー小さいが, SSSCF では AQCCCLRT の TDM が同様の結果となった. X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub> 状態と C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> 状態の reference の重みに着目すると, SSSCF について C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> 状態の reference の重みは, SCI, SDCI, AQCCCLRT それぞれについて, 0.892468, 0.917838, 0.454333 となっていた. よって, SSSCF-AQCCCLRT

の TDM が過小評価された原因は、SSSCFMO を 1 電子軌道に選択したことが励起状態  $C^1\Pi_u$  の電子状態に適していなかったと言える。SASCF と MCSCF については、同様の分析で相関が見られなかった。

Table 1: 3.76 bohr におけるエネルギー準位, 垂直励起エネルギー, TDM の各計算結果.

	$X^1\Sigma^+_g$ / Hartree	$C^1\Pi_u$ / Hartree	$\Delta E$ / Hartree	TDM/ e*bohr
実験値[2]			0.1381	0.140
SSSCF-SCI	-919.0621086	-918.9219504	0.1402	0.146
SSSCF-SDCI	-919.5242809	-919.3357954	0.1885	0.149
SSSCF-AQCCLRT	-919.5943273	-919.4775264	0.1168	0.0287
SASCF-SCI	-919.0998497	-918.9590209	0.1408	0.132
SASCF-SDCI	-919.5286679	-919.3830914	0.1456	0.0268
SASCF-AQCCLRT	-919.5982364	-919.4571180	0.1411	0.119
MCSCF-SCI	-919.1023318	-918.9598650	0.1425	0.122
MCSCF-SDCI	-919.5304886	-919.3837255	0.1468	0.0235
MCSCF-AQCCLRT	-919.5985496	-919.4560520	0.1425	0.114

TDM は, (1)式の通り, MO 基底の遷移密度行列と dipole integral によって表される. 同じ MO を用いた計算で dipole integral は共通であるので, 遷移密度行列に着目して分析したところ, SASCF と MCSCF に共通して, SDCI で遷移密度行列の( $5\sigma_g, 4\pi_{ux}$ )成分が小さいことが明らかになった. 他の軌道成分にも違いが見られたが, dipole integral の  $5\sigma_g$  と  $4\pi_{ux}$  の間の成分は -0.65697309 と絶対値が大きく, 注目すべき軌道成分であると言える. そこで, MRSCI, MRSDCI, MRAQCCLRT の活性空間を( $5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 4\pi_u$ )とした計算を行った. 但し MCSCF の活性空間は( $5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 3\pi_u, 4\pi_u$ )とした. その計算結果を表 2 に記す.

Table 2: 3.76 bohr におけるエネルギー準位, 垂直励起エネルギー, TDM の各計算結果. 活性空間に  $4\pi_u$  を含めた.

	$X^1\Sigma^+_g$ / Hartree	$C^1\Pi_u$ / Hartree	$\Delta E$ / Hartree	TDM/ e*bohr
実験値[2]			0.1381	0.140
SSSCF-SCI	-919.0664846	-918.9123809	0.1541	0.150
SSSCF-SDCI	-919.2751589	-919.0970680	0.1781	0.143
SSSCF-AQCCLRT	-919.2919827	-919.1416053	0.1504	0.0927
SASCF-SCI	-919.0817697	-918.9364687	0.1453	0.148
SASCF-SDCI	-919.2772153	-919.1287958	0.1484	0.0676
SASCF-AQCCLRT	-919.2929461	-919.1456544	0.1473	0.0992
MCSCF-SCI	-919.1223321	-918.9753532	0.1470	0.115
MCSCF-SDCI	-919.2798181	-919.1296630	0.1502	0.0754
MCSCF-AQCCLRT	-919.3012990	-919.1534555	0.1478	0.121

SASCF-SDCI と MCSCF-SDCI の TDM はかなり改善され, ( $5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 3\pi_u$ )を活性空間とした場合に  $4\pi_u$  を含んだ多電子励起配置が TDM に大きく寄与していることが分かった. また, MCSCF-MRAQCCLRT についても実験値と近い値が得られた. 特に MRSCI 法に比べて MRSDCI 法の MO 依存性が大きい理由については, 当日に発表予定である.

[1] H. Lischka *et al.*, PCCP **3**, 664(2001). [2] J. A. Coxon, in Molecular Spectroscopy, Vol. 1(Chemical Society, London, 1973), p. 177.