

スピン依存高次相対論を含む GUHF-CC 波動関数を 参照とする励起状態計算 (2)

(首都大院理工*、JST-CREST**) ○染野秀介*、松岡登行*、波田雅彦***)

【緒言】重原子を含む化合物の、電子励起状態が関与する化学現象を定量的に解析する理論的方法の開発が望まれている。例えば、光化学反応の解析において、スピナー軌道(SO)相互作用や項間交差など考慮した定量的なエネルギー曲面を記述できる理論は極めて少ない。SO-CASSCF 法では化学的精度の達成は困難である。我々はこれまでの研究で高次相対論を含む励起状態計算法の開発を行い、励起エネルギーを計算することで本手法の精度の検討を行ってきた[1]。本研究の目的は励起状態物性である遷移双極子モーメント(TDM)の Picture Change(PC)効果を調べることであり、そのために TDM の計算プログラムの開発を行った。

【Picture Change 効果】本研究では相対論を含む二成分型波動関数を用いており、演算子 F に対する期待値は以下のように表される。

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \Psi_D | \hat{F} | \Psi_D \rangle = \langle \Psi_D | (UU^\dagger) \hat{F} (UU^\dagger) | \Psi_D \rangle = \langle \Psi_2 \ 0_2 | U^\dagger \hat{F} U \Big|_{0_2}^{\Psi_2} \rangle = \langle \Psi_2 | (U^\dagger \hat{F} U)_{11} | \Psi_2 \rangle \neq \langle \Psi_2 | \hat{F} | \Psi_2 \rangle \quad (1)$$

このとき、厳密な期待値を表す式は、式 (1) の最終項のように単純に演算子を波動関数で挟んだ形ではなく、5 項目のように適切なユニタリー変換を施す必要があることが分かる。また、このユニタリー変換による相対論の効果は Picture Change(PC)効果と呼ばれる。従来、この効果はユニタリー変換の精度が荒いことや、計算コストが大きいこと、また、効果自体が小さいと考えられ精密な計算が行われてこなかった。

【電子状態計算理論】本研究ではスピン部分を完全に記述するために Generalized Unrestricted Hartree-Fock(GUHF)法を用いた。GUHF 波動関数はスピン軌道 ϕ_k に α スピン関数と β スピン関数を持ち、

$$\phi_k(\mathbf{r}, \omega) = \phi_k^{(\alpha)}(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \phi_k^{(\beta)}(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad (2)$$

のように表される。また、基底状態の電子相関理論を Coupled-Cluster Single and Double (CCSD)法に基づいて作成した。更に励起状態を以下の式に基づく CCSD と同等の精度で励起状態を記述できる励起状態計算法で計算を行った。

$$\left[\hat{H}, \hat{R}_n \right] \Psi_0 = \Delta E_{0n} \hat{R}_n \Psi_0, \quad \hat{R}_n = r_0 + \sum_{i,a} r_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} + \sum_{a>b, i>j} r_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{i} \hat{b}^\dagger \hat{j} \quad (3)$$

式(2)の ΔE_{0n} は基底状態 0 から励起状態 n の励起エネルギーを、 r は展開係数、 $\hat{a}^\dagger, \hat{b}^\dagger, \hat{i}, \hat{j}$ はそれぞれ消滅・生成演算子、また Ψ_0 は GUHF-CCSD によって得られた基底状態の波動関数を表す。

【励起双極子モーメント】励起双極子モーメント (TDM) を計算するにあたり、電磁場下における Dirac 方程式による摂動から、式 (1) の \hat{F} において $\alpha \cdot \mathbf{e}$ (α は非対角項にパウリ行列を持つ 4 次元行列、 \mathbf{e} は実空間 x, y, z の単位ベクトル) を用い、また同式 U に対して Foldy-Wouthuysen(fw)変換、

$$(U_{FW}(\alpha \cdot e)U_{FW}^\dagger)_{11} = \alpha K \sigma \cdot e \sigma \cdot p b K + \alpha K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e K \quad (4)$$

及び Infinite-Order-Douglas-Kroll(iodk)変換

$$\begin{aligned} (U_{IODK}(\alpha \cdot e)U_{IODK}^\dagger)_{11} = & (1+Y^\dagger Y)^{-1/2} \{ (\alpha K \sigma \cdot e \sigma \cdot p b K + \alpha K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e K) \\ & + (\alpha^2 K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e b K - K \sigma \cdot e \sigma \cdot p p^{-1} K) Y \\ & + Y^\dagger (\alpha^2 K b p \sigma \cdot e \sigma \cdot p b A - K p^{-1} \sigma \cdot p \sigma \cdot e K) \\ & + Y^\dagger (-\alpha K p b \sigma \cdot e \sigma \cdot p p^{-1} K - \alpha K p^{-1} \sigma \cdot p \sigma \cdot e p b K) Y \} (1+Y^\dagger Y)^{-1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

(ただし、 $e_p = \sqrt{1+\alpha^2 p^2}$, $K = \sqrt{(e_p+1)/2e_p}$, $b = (e_p+1)^{-1}$, $p^{-1} = 1/\sqrt{p^2}$, $\alpha = c^{-1}$, $Y = p^{-1} \sigma p R$)

を用いた式による TDM の計算を行った。また、比較計算として非相対論的 TDM(velocity form)の計算も行った。

【計算結果】基底関数 DK3 type(TZP) + diffuse を用いて閉殻原子、Zn, Cd, Hg に対して励起状態計算を行った。以下に TDM の結果を示す。ハミルトニアンは一電子項に Infinite-Order Douglas-Kroll 変換を用いた項、二電子項にはクーロン項に c^2 最低近似である Breit-Pauli 項を加えたものを用いた。また、PC の効果として式 (4) の fw 変換、式 (5) の iodk 変換、更に比較のために非相対論 TDM の計算を行った。

表. Zn, Cd, Hg の最低励起遷移双極子モーメント

Atom	PC	non-relativistic			fw			iodk		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zn	3P_0	0.00044	0.00233	0.00112	0.00044	0.00233	0.00112	0.00044	0.00233	0.00112
	3P_1	0.00376	0.00058	0.00381	0.00376	0.00058	0.00382	0.00376	0.00058	0.00366
	3P_2	0.00100	0.00001	0.00020	0.00100	0.00001	0.00020	0.00100	0.00001	0.00020
	1P_0	0.08617	0.36903	0.01880	0.08620	0.36917	0.01880	0.08621	0.36918	0.01880
Cd	3P_0	0.06833	0.02154	0.01395	0.06917	0.02146	0.01378	0.06791	0.02179	0.01380
	3P_1	0.06361	0.02121	0.03121	0.06519	0.02106	0.03119	0.06471	0.02145	0.03094
	3P_2	0.02094	0.00910	0.00283	0.02121	0.00890	0.00280	0.02122	0.00913	0.00285
	1P_0	0.00926	0.05125	0.33813	0.00906	0.05139	0.33820	0.00907	0.05195	0.33818
Hg	3P_0	0.00062	0.00302	0.00021	0.00063	0.00303	0.00021	0.00063	0.00303	0.00019
	3P_1	0.02611	0.00193	0.02919	0.02621	0.00193	0.02932	0.02597	0.00190	0.02902
	3P_2	0.00235	0.00018	0.00162	0.00236	0.00018	0.00163	0.00237	0.00017	0.00168
	1P_0	0.15761	0.04423	0.34158	0.15780	0.04427	0.34198	0.15780	0.04427	0.34199

表よりそれぞれの PC に対する変換において有為な差が得られていることが示された。これらの差は PC による寄与だと考えられる。また、右図は TDM の PC の効果をプロットしたものである。図より Hg ではその効果は約 0.12% 得られ、fw 変換と iodk 変換による大きな差は見られないことが示された。当日はこれらの結果と合わせ、励起エネルギーの計算結果も示す。

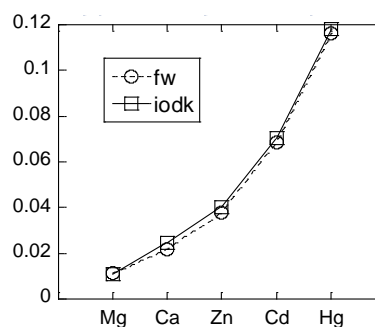


図. TDM における PC 効果(%)