

1P-103

時間依存密度汎関数法に基づく sum-over-states 法による
p-ニトロアニリンの電子遷移特性と第一超分極率についての理論的研究
(阪大院基礎工) 村田裕介、岸本真悟、岸亮平、中野雅由

Theoretical study on the electronic transition properties and
the first hyperpolarizability of *p*-nitroaniline by the sum-over-states method
based on the time-dependent density functional theory

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) Yusuke Murata, Shingo Kishimoto,
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【序】時間依存摂動論に基づく sum-over-states (SOS)法では、分子系の静的第一超分極率の z -軸成分 β_{zzz} は以下のように表される。

$$\beta_{zzz} = 3 \sum_{n=1} \sum_{m=1} \frac{\mu_{1n}^z (\mu_{nm}^z - \mu_{11}^z \delta_{nm}) \mu_{m1}^z}{E_{n1} E_{m1}} \quad (1)$$

ここで E_{n1} , μ_{nm}^z , $\Delta\mu_n^z = \mu_{nm}^z - \mu_{11}^z$ はそれぞれ状態 n の励起エネルギー、状態 n, m 間の遷移モーメント、状態 n と基底状態(1)の双極子モーメント差を表す。SOS 法はこれら電子状態間の遷移特性（電子遷移特性）と非線形光学応答とを直接関係づけることができるため、二次非線形光学物質の構造-特性相関について有益な情報を与える。実際、有限場(FE)法や応答理論などによる β の計算結果の解析において、式(1)で主な寄与を与える 2 状態のみを考慮する近似 (2 状態近似) などが広く適用されている。一方、SOS 法の結果は、一般に励起状態計算による電子遷移特性の記述の正確さや考慮する状態数 N に依存するため、使用に際してはこれらの依存性を検討する必要がある。近年、励起状態計算には、低い計算コストで比較的高精度な結果が得られる時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法が広く用いられている。しかしながら、これら電子遷移特性の記述のバランスが顕著に結果に反映する非線形光学応答量の SOS 計算への適用性や、その汎関数依存性についての検討は殆どなされていない。そこで本研究では、対象分子として *p*-ニトロアニリンを取り上げ、高精度 ab initio MO 励起状態計算法と TDDFT 法の電子遷移特性と静的 β の長軸方向成分 (β_{zzz}) の計算結果を比較し、これらの物性量に関する SOS 法の適用性を議論する。

【計算】*p*-ニトロアニリンの構造最適化は B3LYP 法により行った。本研究では、Tamm-Dancoff 近似における TDDFT (TDA)法を用い、汎関数依存性を検討する。汎関数は、B3LYP 法の他に、長距離補正 (LC)-BLYP 法を適用する。LC 法の領域分割パラメータは、DFT 法のエネルギー線形条件と Janak の定理に基づく IP-tuning 法[1]により最適化した 0.297 bohr^{-1} を用いた。次に、双極子モーメント差については以下の二種類の定義を検討する。

軌道緩和なし (unrelaxed) の双極子モーメント差:
$$\Delta\mu_n^{\text{UD}} = \int \mu \rho_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \mu \rho_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

軌道緩和あり (relaxed) の双極子モーメント差:
$$\Delta\mu_n^{\text{RD}} = - \left. \frac{\partial E_{n1}(F)}{\partial F} \right|_{F=0} \quad (3)$$

無電場下での状態 n の期待値として定義する unrelaxed 双極子モーメント(UD)は、分極の無摂動系の固有関数による展開に基づく SOS 法においてよく用いられる。一方、relaxed 双極子モーメント(RD)は、印加電場による軌道緩和の効果を取り込むため、特定の励起状態の双極子モーメントの記述に優れると期待されるが、様々な汎関数を用いた場合の DFT 計算における信頼性は未解明である。参照として、ab initio MO 励起状態計算法である CIS 法、EOM-CCSD 法の結果と比較した。高精度電子相関を取り込める EOM-CCSD 法では、RD の場合のみを検討した。また CCSD 法に基づく有限場(FF)法の結果とも比較した。全ての計算には、6-31G**基底関数系を用い、GAUSSIAN09、GAMESS および NWChem 6.0 プログラムパッケージにより行った。

【結果と考察】まず、長軸方向に基底状態から零でない遷移モーメントを持つ最初の励起状態 k についての 2 状態近似の結果を表 1 に示す。B3LYP で過小評価していた励起エネルギーは長距離の Hartree-Fock 交換項を考慮することにより改善する結果を得た。遷移モーメントについては汎関数依存性が小さく、B3LYP 法と LC-BLYP 法はほぼ同じ値を与える。一方、双極子モーメント差 (UD) は、大きな汎関数依存性を示した。TDA 法の UD は EOM-CCSD の結果(RD)を著しく過大評価し、大きさは CIS (UD) [0.73] < EOM-CCSD (RD) [1.0] < LC-BLYP (UD) [1.45] < B3LYP (UD) [2.02]の順となった([]内は比率を表す)。これより β 値も同様に過大評価されることがわかった。これに対して RD の結果は逆に過小評価し、大きさは CIS(RD) [0.56] < B3LYP (RD) [0.63] < LC-BLYP (RD) [0.75] < EOM-CCSD (RD) [1.0] の順となり、UD に比べて汎関数依存性が小さく、 β 値は EOM-CCSD の値に近くなった。

次に SOS 法で考慮する励起状態数に対する β の依存性について、式(1)において $n = m$ の対角項のみ考慮する近似を適用した結果を図 1 に示す。どの手法においても UD を用いた結果に比べ RD を用いた結果は、考慮する状態数や汎関数に対する依存性が小さくなることが明らかになった。RD を用い、20 状態を考慮した場合の β の結果は、CIS (592 a.u.) < EOM-CCSD (852 a.u.) < LC-BLYP (910 a.u.) < B3LYP (956 a.u.) であり、LC-BLYP 値が EOM-CCSD 値に最も近くなった。以上の結果より、 p -ニトロアニリンにおいて SOS 法の対角近似を用いる場合、RD の定義を用いた LC-BLYP 汎関数の結果が電子遷移特性と β 値をともに最も良く再現することが明らかになった。発表では、基底状態と励起状態の差密度および遷移密度を解析し、UD における汎関数依存性の原因についても検討する予定である。

表 1. 電子遷移特性および 2 状態近似での第一超分極率 β

	E_{k1} [eV]	$ \mu_{k1} $ [D]	$\Delta\mu_k$ [D] ^a	β [a.u.] ^a
EOM-CCSD	4.889	4.732	6.865	870
CIS	5.454	4.900	5.000	546
TDA/ LC-BLYP	4.757	5.261	9.970	1650
TDA/ B3LYP	4.280	5.266	13.90	2847
CCSD FF 法	-	-	-	817

^a 上段: UD, 下段: RD

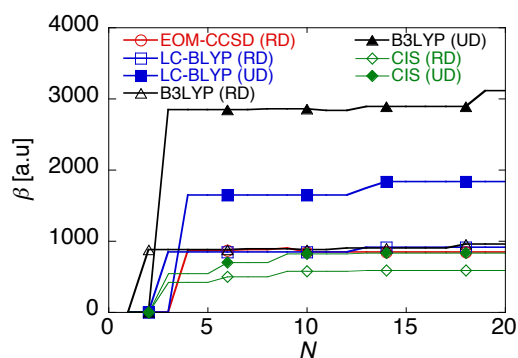


図 1. SOS 法による β の状態数(N)依存性

【参考文献】 [1] T. Stein *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2818 (2009).