

CI 法における遷移双極子モーメントの計算方法：応答量型 vs Hellmann-Feynman 型

¹慶大院理工

○藪下聡¹, 井上知大¹, 鈴木恭臣¹

Computational methods of transition dipole moments within CI method: response-type vs Hellmann-Feynman type

○Satoshi Yabushita¹, Tomohiro Inoue¹, Yasuomi Suzuki¹

¹ Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 Electronic transition dipole moment (TDM) of a molecule is one of the most important physical quantities for understanding its optical properties, therefore its reliable calculation method is highly desired. Various methods have been considered for computing TDM depending on the calculation method of the electronic excited states. The most widely used scheme is what we call the Hellmann-Feynman type (H-F type) method, in which the electronic coordinates are treated as a one-electron operator and the TDM is evaluated as the transition property between the initial and final state wave functions. However, we have sometimes encountered numerical instability with this scheme combined with finite order CI wave functions. In this research, we compare the results with the H-F type method and a response type TDM expression that is obtained from the response of the electronic wave functions to applied weak electric fields.

【序】 分子の電氣的遷移双極子モーメント (TDM) はその光学特性を理解する上で重要な物理量の一つであり、その信頼性の高い計算手法の確立が望まれる。電子励起状態の計算手法に応じて、TDM の計算手法も様々な方法が使用されている。特に 1 電子演算子としての電子座標を、始状態と終状態の波動関数で挟む形式 (Hellmann-Feynman 型 (以下 H-F 型)) が広く用いられてきた。ただしこの形式を有限次の CI 波動関数と併用すると、数値的に不安定な場合がある^[1]。本研究では、分子に強度 ε_x の微小電場を印加し、それに対する電子波動関数の応答から TDM を評価する Response 型 (以下、応答型) の表式^[2]を分析するとともに、これら 2 方法の結果を比較検討する。

【理論】 まず n 個の 1 電子軌道の組 $\{\varphi_i\}$ から構成される配置関数の組を $\{\Phi_m\}$, そのハミルトニアン行列を H_0 とし、準位 J の CI 固有値と固有関数を、 E_J , $\Psi_J = \sum_m C_{mJ} \Phi_m$ と表記する。さらに、強度 ε_x の静電場を x 方向に弱い摂動 $\varepsilon_x M_x$ として印加し、系の応答を考える。ここで M_x は、 x 成分の双極子モーメント行列である。この摂動を加えると、 $H = H_0 + \varepsilon_x M_x$, $\{\varphi_i\}$, $\{\Phi_m\}$, C_{mJ} のいずれも ε_x 依存性を持つことに注意し、行列形式の固有方程式

$$E_I(\varepsilon_x) \delta_{IJ} = \sum_{m',m} C_{m'I}(\varepsilon_x) H_{m'm}(\varepsilon_x) C_{mJ}(\varepsilon_x) \quad (1)$$

を ε_x で微分すると次式を得る。(以下簡単のために (ε_x) は省略)

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = \sum_{m',m} \left\{ \frac{\partial C_{m'I}}{\partial \varepsilon_x} H_{m'm} C_{mJ} + C_{m'I} H_{m'm} \frac{\partial C_{mJ}}{\partial \varepsilon_x} + C_{m'I} \frac{\partial H_{m'm}}{\partial \varepsilon_x} C_{mJ} \right\} \quad (2)$$

CI 固有値問題では、各電場強度において、 $\sum_m H_{m'm} C_{m'j} = E_j C_{mj}$ が成立するので

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = (E_I - E_J) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \sum_{m',m} C_{m'I} \frac{\partial H_{m'm}}{\partial \varepsilon_x} C_{m'J} \quad (3)$$

例えば非断熱行列要素の計算方法^[3]を参考にして、印加電場による 1 電子軌道の緩和を、 $\frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} = \sum_i \varphi_i \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle$ と表記し、 $E_{ij} = a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} + a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta}$ の定義を用いると、(3)の $H_{m'm}$ の微分部分から、いわゆる H-F 項の他に、CI 波動関数における SCF 効果を表現する generalized Brillouin term (GBT) が現れる。

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = (E_I - E_J) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \langle \Psi_I | M_x | \Psi_J \rangle + \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] | \Psi_J \rangle \quad (4)$$

上式で $I=J$ と置くと、電場応答量として双極子モーメントを評価するよく知られた計算式^[4]を得る。また $I \neq J$ の場合の上式に含まれる H-F 項を移項して得る、

$$\langle \Psi_I | M_x | \Psi_J \rangle = (E_J - E_I) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} - \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] | \Psi_J \rangle \quad (5)$$

において、配置関数の完全性を仮定し、 $\langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] | \Psi_J \rangle \approx (E_I - E_J) \rho_{ij}^{IJ}$ と GBT を遷移密度行列で近似すると、応答型 TDM の計算式を得る。

$$\langle \Psi_I | M_x | \Psi_J \rangle = (E_J - E_I) \{ \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \rho_{ij}^{IJ} \} \quad (6)$$

【結果】 表 1 に、TmBr₃ 錯体の f-f 遷移強度 (振動子強度) の結果を示す。H-F 型でも応答型でも、ほぼ同じ振る舞いを示している。電子励起は、局在化した 4f 軌道内のものであり、GBT は大きくないためと考えられる。

図 1 に、MR-FOCI と MR-SDCI のスピン軌道 CI 法による I₂ 分子の X-C 状態間 TDM を核間距離の関数として示した。1 電子軌道は、状態平均 SCF 法で決定したが、Tellinghuisen の実験値および Teichteil らの計算値に対して H-F 型の計算法によると、FOCI は過大評価し、SDCI は過小評価する。しかし応答型を使うと、特に平衡核間距離より長い領域では、ほぼ同じ値を与え、上記実験値や過去の計算値とも同じ振る舞いを示す。C 状態は ¹Π_u (π_g → σ_u) の電子配置を主成分として持ち、GBT が大きいための異常な振る舞いと考えている。

Table 1. Oscillator strength f ($\times 10^6$) of TmBr₃ from ³H₆.

	TmBr ₃ H-F	TmBr ₃ response	TmBr ₃ exp
³ F ₄ (HS)	6.40	5.00	12.0
³ H ₅	2.80	2.47	2.7
³ H ₄ (HS)	11.5	9.15	15.3
³ F ₃	0.35	0.39	3.3
³ F ₂	0.04	0.13	
¹ G ₄	3.85	3.39	4.5

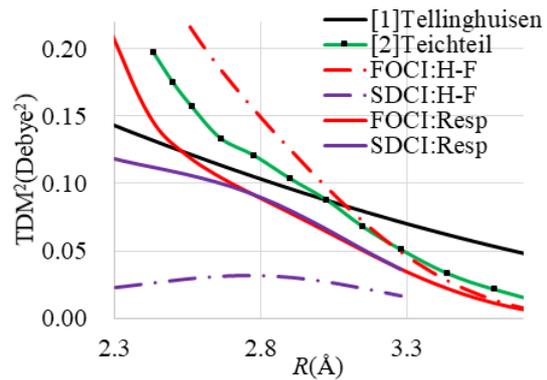


Fig. 1 TDM of the X-C state transition of I₂.

【参考文献】

- [1] 松岡、藪下、第2回分子科学討論会、1P124 (2011).
- [2] S.O. Adamson, A. Zaitsevskii, N.F. Stepanov, *J. Phys. B*, **31**, 5275 (1998).
- [3] B.H. Lengsfeld, P. Saxe, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **81**, 4549 (1984).
- [4] K. Raghavachari, J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **20**, 1067 (1981).