

## 非直交軌道を用いた分子間電子移動の transfer integral の計算

(1 京大院工、2 京大福井セ) ○長谷川 淳也<sup>1</sup>、中辻 博<sup>1,2</sup>

## 1. Introduction

電子移動の速度論を研究する際には、しばしば Fermi の golden rule により導出される電子移動速度定数が議論される。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle A | \hat{H} | B \rangle \right|^2 (FC) \quad (1.1)$$

電子の波動関数に起因する効果は速度定数における電子的因子である transfer integral に含まれている。Transfer integral は電子移動の始状態  $|A\rangle$  と終状態  $|B\rangle$  間のハミルトニアン積分  $\langle A | \hat{H} | B \rangle$  である。始状態と終状態にはそれぞれドナーとアクセプターに局在した状態が用いられる。このような状態として互いに非直交な電子波動関数を用いられることが多い。単一行列式により始状態と終状態を定義する場合には、占有軌道間での corresponding orbital 変換が用いられるが、CI 波動関数を用いられた場合には占有-非占有軌道間の重なりにより、計算が複雑になる。

他方で非直交基底を用いた方程式は valence-bond theory[1] や局在化基底を用いた電子相関理論などに用いられており、電子相関の収束性や計算効率などの観点で有用性が認識されている。

本研究では、非直交軌道を用いて CI 行列要素を計算する方法を提案し、分子間電子移動の transfer integral の計算に応用する。これまで Payne ら[2] や Head-Gordon ら[3] によって提案された方法では占有-非占有軌道間の strong orthogonality を前提として biorthogonal 基底への変換を行っているが、本研究で提案する方法はそのような前提を必要とせず、これまでに直交基底系で導出された方程式を活用して導出することが可能である。

## 2. Notations &amp; abbreviations

非直交基底 (Original basis): 占有軌道  $i, j, \dots$ , 非占有軌道  $a, b, \dots$ , 任意の軌道  $p, q, \dots$

直交基底 (Transformed basis): 占有軌道  $\bar{i}, \bar{j}, \dots$ , 非占有軌道  $\bar{a}, \bar{b}, \dots$ , 任意の軌道  $\bar{p}, \bar{q}, \dots$

非直交基底を用いた CSF:  $|0\rangle, |I\rangle, |J\rangle, \dots$ , 直交基底を用いた CSF:  $|\bar{0}\rangle, |\bar{I}\rangle, |\bar{J}\rangle, \dots$

$C_I^A, C_J^B$ : 状態 A, B の CI 波動関数における CSF  $I, J$  の係数、原子軌道:  $\mu, \nu, \eta, \tau, \dots$

## 3. Strategy

占有軌道から成る空間は零次の行列式に含まれる軌道  $\{\varphi_i\}$  により定義する。線形変換により直交化された占有軌道  $\{\varphi_{\bar{i}}\}$  を得る。非占有軌道  $\{\varphi_a\}$  は占有軌道の成分  $\{\varphi_{\bar{i}}\}$  を project out し、占有軌道に直交する“ピュア”な非占有軌道成分  $\{\varphi_a^\perp\}$  と占有軌道の成分  $\{\varphi_{\bar{i}}\}$  の線形結合  $\varphi_a = \varphi_a^\perp + \sum_{\bar{k}} \varphi_{\bar{k}} S_{\bar{k},a}$  に変換する。 $\{\varphi_a^\perp\}$  を直交化して  $\{\varphi_{\bar{a}}\}$  を得る。このような線形変換により、非直交な非占有軌道  $\{\varphi_a\}$  を直交基底系により表現できる。こうして得られた  $\{\varphi_{\bar{p}}\}$  は規格直交系を張る。

上記の変換過程で用いた変換行列を利用すると、第二量子化の生成・消滅演算子を非直交基底から直交基底に変換できる。占有、非占有軌道についてそれぞれ

$$a_i^\dagger = \sum_{\bar{k}} a_{\bar{k}}^\dagger Y_{\bar{k}i}^{oo\dagger}, \quad a_i = \sum_{\bar{k}} Y_{i\bar{k}}^{oo} a_{\bar{k}} \quad (1.2)$$

$$a_a^\dagger = \sum_{\bar{c}} a_{\bar{c}}^\dagger Y_{\bar{c}a}^{v\dagger} + \sum_{\bar{k}} a_{\bar{k}}^\dagger S_{\bar{k}a}^{ov}, \quad a_a = \sum_{\bar{c}} Y_{a\bar{c}}^{vv} a_{\bar{c}} + \sum_{\bar{k}} S_{a\bar{k}}^{vo} a_{\bar{k}} \quad (1.3)$$

が得られる。 $Y_{ik}^{oo}, Y_{ac}^{vv}$  等は変換行列要素、 $S_{ka}^{ov}$  は  $\{\varphi_i\}$  と  $\{\varphi_a\}$  間の重なり積分である。上付きの "o", "v" は占有、非占有軌道を示す。ここで、占有軌道に関する演算子(1.2)は直交化された占有軌道に関する演算子  $\{a_i^\dagger, a_i\}$  へと変換されるのに対し、非占有軌道に関する演算子(1.3)は、直交化された非占有軌道  $\{a_a^\dagger, a_a\}$  と占有軌道  $\{a_i^\dagger, a_i\}$  に関する演算子の線形結合へと変換されるのが特徴的である。これらを用いてハミルトニアンと波動関数を直交基底からなる表式へと変換できる。得られたハミルトニアンは通常の直交基底系におけるものと全く同じ形

$$\hat{H} = \sum_{pq} \bar{h}_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \bar{g}(pq | rs) (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{rq} \hat{E}_{ps}) \quad (1.4)$$

であるが、波動関数については

$$\begin{aligned} \sum_{abj \dots dl} C_{abj \dots dl} \underbrace{\hat{S}_{ai} \hat{S}_{bj} \dots \hat{S}_{dl}}_{n\text{-ple excitation}} |0\rangle &= \sum_{\bar{p}\bar{q} \dots \bar{l}} \bar{C}_{\bar{p}\bar{q} \dots \bar{l}} \hat{S}_{\bar{p}\bar{i}} \hat{S}_{\bar{q}\bar{j}} \dots \hat{S}_{\bar{l}\bar{l}} |\bar{0}\rangle \det(\mathbf{Y}^{oo\dagger}) \\ &= \left\{ \Omega |\bar{0}\rangle + \sum_{\bar{a}\bar{i}} \Omega_{\bar{a}\bar{i}} \hat{S}_{\bar{a}\bar{i}} |\bar{0}\rangle + \dots + \sum_{\bar{a}\bar{i}\bar{b}\bar{j} \dots \bar{d}\bar{l}} \Omega_{\bar{a}\bar{i} \bar{b}\bar{j} \dots \bar{d}\bar{l}} \underbrace{\hat{S}_{\bar{a}\bar{i}} \hat{S}_{\bar{b}\bar{j}} \dots \hat{S}_{\bar{d}\bar{l}}}_{n\text{-ple excitation}} |\bar{0}\rangle \right\} \det(\mathbf{Y}^{oo\dagger}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

のように非直交基底系における  $n$  次の励起配置は、直交系における  $0 \sim n$  次までの励起配置の線形結合により表される。後は直交基底を用いて導出された方程式を活用すれば、非直交基底での方程式が比較的容易に求まる。

### 3. 電子移動の transfer integral の計算

非直交基底で定義されたハミルトニアン行列要素を直交基底による表現に変換し、以下の transfer integral を計算する。

$$\langle A | \hat{H} | B \rangle = \sum_{I,J} C_I^A C_J^B \langle I | \hat{H} | J \rangle = \sum_{I,J} C_I^A C_J^B \langle \bar{I} | \hat{H} | \bar{J} \rangle \quad (1.6)$$

応用例として、SE-CI 波動関数間のハミルトニアン相互作用と重なり積分の表式を示す。

$$\begin{aligned} \langle A | \hat{H} | B \rangle &= \left[ \sum_{\bar{a}\bar{b}\bar{i}} \bar{F}_{\bar{a}\bar{b}} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^{A\dagger} \bar{C}_{\bar{b}\bar{i}}^B - \sum_{\bar{a}\bar{j}} \bar{F}_{\bar{j}\bar{i}} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^{A\dagger} \bar{C}_{\bar{a}\bar{j}}^B + \sum_{\bar{a}\bar{b}\bar{j}} \{2(\bar{a}\bar{i} | \bar{j}\bar{b}) - (\bar{a}\bar{b} | \bar{j}\bar{i})\} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^{A\dagger} \bar{C}_{\bar{b}\bar{j}}^B \right. \\ &\quad + \sum_{\bar{a}\bar{i}\bar{k}} (\bar{h}_{\bar{k}\bar{k}} + \bar{F}_{\bar{k}\bar{k}}) \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^{A\dagger} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^B + 2 \sum_{\bar{a}\bar{i}} \bar{F}_{\bar{a}\bar{i}} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^{A\dagger} \left( \sum_{\bar{l}} \bar{C}_{\bar{l}\bar{l}}^B \right) + 2 \left( \sum_{\bar{l}} \bar{C}_{\bar{l}\bar{l}}^{A\dagger} \right) \sum_{\bar{b}\bar{j}} \bar{F}_{\bar{b}\bar{j}} \bar{C}_{\bar{b}\bar{j}}^B \\ &\quad \left. + 2 \left( \sum_{\bar{k}\bar{k}} \bar{C}_{\bar{k}\bar{k}}^{A\dagger} \right) \left( \sum_{\bar{l}} (\bar{h}_{\bar{l}\bar{l}} + \bar{F}_{\bar{l}\bar{l}}) \right) \left( \sum_{\bar{m}} \bar{C}_{\bar{m}\bar{m}}^B \right) \right] \cdot \det(\mathbf{S}^{oo}) \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\langle A | B \rangle = \sum_{abj} C_{ia}^{A\dagger} \langle 0 | \hat{S}_{ia}^\dagger \cdot \hat{S}_{bj} | 0 \rangle C_{bj}^B = \left\{ \sum_{\bar{a}\bar{i}} \bar{C}_{\bar{i}\bar{a}}^{A\dagger} \bar{C}_{\bar{a}\bar{i}}^B + 2 \sum_{ijkl} C_{ii}^{A\dagger} C_{kk}^B \right\} \det(\mathbf{S}^{oo}) \quad (1.8)$$

非直交基底で表現された SE-CI 波動関数は、直交系に変換すると、1 電子励起と占有軌道間の rotation の線形結合に分割される。(1.7)式における第 1 行は直交基底で表現された SE-CI 行列要素に等しい。第 2,3 行は非直交基底を用いていることに由来する項であり、軌道間の重なり積分が単位行列である場合にはゼロとなる。

#### References

[1] J. Gerratt, Adv. At. Mol. Phys. 7 (1971) 141. [2] P. W. Payne, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5639. [3] M. Head-Gordon, P. E. Maslen, and C. A. White, J. Chem. Phys. 108 (1998) 616.