

SAC-CI 法による零磁場分裂テンソルの計算

(阪市大院理) ○豊田和男、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

【序】

零磁場分裂 (zero-field splitting, ZFS) とは外部磁場がない状態において生じるスピン副準位 M_S のエネルギー分裂である。ZFS テンソル D はスピンハミルトニアンのパラメーターの一つであり、以下の形式で定義される。

$$\mathcal{H}_{zfs} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ は系の全スピン演算子を表す。このスピンハミルトニアンに含まれるパラメーター D を量子化学の手法によって半経験的あるいは非経験的に決定しようとする試みはこれまで数多く行われてきた。特に 2000 年頃から多配置 SCF 法[1-3]や、その多参照摂動論を用いたエネルギー補正法[4-6]によって高精度計算が報告されるようになり、また密度汎関数法に基づく計算コストにおいて優れた方法[3-7]が普及し始めている。しかし、現実的な計算コストと実用に足る精度の両立という観点からは、未だ一般の科学者が日常的に用いることができる水準にまで達しているとは言いがたい。とりわけ、ある程度大きな系の励起状態については現時点では有力な手法がなく、そうした系の実験的に決定された D の解釈において大きな障害となっている。我々は数十原子程度の大きさの有機分子について三重項励起状態の D を量子化学的に決定できる実用的手法を開発するため、これまでさまざまな応用例のある確立された電子励起状態理論である Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction (SAC-CI) 法[8]に基づくプログラム作成を行っている。

【理論】

本研究では量子化学的な D の定義として、以下の表現を用いる。

$$\langle S, M'_S | \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} | S, M_S \rangle = \langle \Psi_S^{M'_S} | H_{eff} | \Psi_S^{M_S} \rangle \quad (2)$$

左辺は式 (1) のスピンハミルトニアン、右辺は量子化学計算において摂動 $H' = H - H_0$ (H_0 は非相対論的ハミルトニアン) に対して定義される有効ハミルトニアン

$$H_{eff} = H^{(1)} + H^{(2)} + \dots \quad (3)$$

の $2S+1$ 重に縮退した非相対論的波動関数 $\Psi_S^{M_S}$ の空間での相互作用行列である。上付き添え字は摂動の次数を表す。ZFS の場合には一次の寄与 $H^{(1)}$ は電子スピン間の双極子-双極子相互作用 H_{SS} から、二次の寄与 $H^{(2)}$ はスピン-軌道相互作用 H_{SO} からそれぞれ生じる。重原子を含まない純有機分子の励起状態においては H_{SS} が支配的であり、多くの場合 H_{SO} の寄与は 10%程度かそれ以下

である。

一次の寄与について

$$\langle S, M'_S | \mathbf{S} \cdot D^{SS} \cdot \mathbf{S} | S, M_S \rangle = \langle \Psi_S^{M'_S} | H_{SS} | \Psi_S^{M_S} \rangle \quad (4)$$

を満たすテンソル D^{SS} は以下の式によって求めることができる。[9]

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \langle \Psi_S^{M'_S=S} | \sum_{i<j} \frac{r_{ij}^2 \delta_{ab} - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5} (2s_{iz}s_{jz} - s_{ix}s_{jx} - s_{iy}s_{jy}) | \Psi_S^{M_S=S} \rangle \quad (5)$$

ここで ab は直交テンソルの成分 (xx, xy, yy, \dots) を表す。式 (5) は任意のスピン多重度 S について、 $M_S = M'_S = S$ という単一の波動関数だけからテンソル D^{SS} が完全に決定できることを示す。式 (4) からこの結果を導く過程においてはブラおよびケットがともにスピン固有関数であることが用いられている (Wigner-Eckart 定理)。

SAC-CI 法において、 n 番目の励起状態の波動関数は基底状態 $|\Psi_{SAC}\rangle = (\exp S)|0\rangle$ を記述する演算子 $\exp S$ と基底状態からの電子励起を記述する演算子 R_n^\dagger によって

$$|\Psi_n\rangle = (\exp S) R_n^\dagger |0\rangle \quad (6)$$

のように定義され、 R_n^\dagger は非対称な行列 $H \exp S$ の対角化によって決定される (SAC-CI-NV 法)。

式 (4) の右側のブラとして $H \exp S$ の左固有ベクトル $\langle \Psi_n | = \langle 0 | L_n$ を、ケットとして式 (6) の波動関数 $|\Psi_n\rangle$ を用いた場合でも、ブラとケットはスピン固有関数なので同様の変形が可能であり、式 (5) を用いることができる。当日はそのような選択をした場合に得られる D^{SS} テンソルについて報告する予定である。

参考文献

- [1] Z. Havlas, J. W. Downing, and J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5681-5692, (1998).
- [2] O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev, H. Ågren, and K. Ruud, *Chem. Phys.*, **279**, 133-142 (2002).
- [3] S. Sinnecker and F. Neese, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12267-12275 (2006).
- [4] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6970-6980 (2011).
- [5] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *ChemPhysChem*, **11**, 3146-3151 (2010).
- [6] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *Chem. Phys. Lett.*, **477**, 369-373 (2009).
- [7] M. Shoji, K. Koizumi, T. Hamamoto, T. Taniguchi, R. Takeda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, *Polyhedron*, **24** (2005).
- [8] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 362 (1978).
- [9] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, (1978).