

SAC-CI 法による C₆₀ fullerene の励起状態計算(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、³JST CREST)福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}Electronic excitations of C₆₀ fullerene calculated
by using SAC-CI method(¹Institute for Molecular Science, ²Reserach Center for Computational Science,³Japan Science and Technology Agency CREST)Ryoichi Fukuda^{1,2,3}, Masahiro Ehara^{1,2,3}

その科学的及び実用的な重要性から、C₆₀ フラーレンは、量子化学計算の主要なターゲットである。その物性の特徴は、励起状態を含む電子状態に起因すると考えられるが、C₆₀の励起状態に対する高精度 *ab initio* 計算は、これまで報告されていない。フラーレン類の紫外-可視 (UV-vis) スペクトルの帰属には、半経験的分子軌道法と TDDFT が用いられてきたが[1]、パラメータや汎関数依存性に対する疑念を払拭するためにも、多体波動関数法による高精度 *ab initio* 計算が求められている。しかし、分子サイズと非局在化した電子状態が、高精度 *ab initio* 計算を困難にしている。さらに、紫外-可視光領域には、非常に多くの状態が存在するため、スペクトルの帰属には、多くの励起状態を効率良く扱える理論が必要である。C₆₀に関しては、I_h点群を十分に活用すれば、こうした困難は、乗り越えられるかもしれない。しかし、そのような計算プログラムは、一般には普及しておらず、また、さらに進んだ応用計算を考えると、高い対称性を利用することは現実的ではない。

最近我々は、direct SAC-CI 法[2]が、大きな共役分子系の計算に有効であることを見出した[3]。direct SAC-CI 法は、Gaussian 09 B01 以降で公開されているプログラムである。今回は、その開発版で、主に並列化により計算効率を高めた direct SAC-CI プログラムを用い、C_{2h}点群の下で、C₆₀の励起状態の計算を行い、UV-vis スペクトルの帰属を行った。求めたのは、I_hでは61の励起状態で、縮退を考慮しないC_{2h}点群で実際に計算したのは230状態である。

SAC-CI 法はクラスター展開に基づく理論であり、基底状態を指数関数型の SAC (symmetry-adapted cluster)波動関数

$$\Psi_{\text{SAC}} = \exp\left(\sum_I c_I S_I^\dagger\right) \Phi_0, \quad (1)$$

により記述し、励起状態は SAC 波動関数からの配置換相互作用(configuration interaction: CI) により記述する。

$$\Psi_{\text{SAC-CI}}^{(p)} = \sum_K d_K^{(p)} R_K^\dagger \Psi_{\text{SAC}}. \quad (2)$$

ここで、 R, S は 1 及び 2 電子励起演算子である。SAC-CI 法では、摂動論により、エネルギー的に重要な R, S のみを考慮し、重要でない励起演算子を、はじめから計算に含めないことで、計算量を大幅に減らしている。また、エネルギーベースの選択法であるから、非局在化した電子状態にも適用可能な方法である。また、SAC-CI 波動関数を求める永年方程式は、固有値問題であり、多数の状態を一回のハミルトニアン行列の対角化で求めることができる。また、SAC/SAC-CI 法は size-extensive/size-intensive であり[4]、大きな共役系の計算にも適用可能である。

Fig. 1 に SAC-CI による計算結果と実験の UV-vis スペクトルを示す。対称性から、ほとんどの状態が光学禁制であるが、実験では、振電相互作用による弱い吸収が可視光領域に観測されてい

る。可視光領域には、 1^1T_{1g} 、 1^1T_{2g} 、 1^1G_g 、 1^1H_g 状態が計算され、これは、縮退した HOMO→LUMO 遷移に相当する。Fig. 2 のように C_{60} の HOMO $6h_u$ は 5 重に、LUMO $7t_{1u}$ は 3 重に縮退しており、HOMO→LUMO 遷移は、 $T_{1g} + T_{2g} + G_g + H_g$ の 15 状態に相当する。軌道レベルで縮退した状態は、配置換相互作用により、そのエネルギー準位が変わる。1 電子励起 CI の準位は $1^1T_{2g} < 1^1T_{1g} < 1^1G_g < 1^1H_g$ であった。SAC-CI では、さらに電子相関が考慮される。縮重度の大きな状態ほど電子相関による安定化が大きく、SAC-CI による準位は $1^1G_g < 1^1T_{2g} < 1^1T_{1g} < 1^1H_g$ であった。

400 nm (3.10 eV) 付近に band A と呼ばれる弱い吸収が観測される。従来の計算では、これは、光学許容な 1^1T_{1u} に帰属されてきた。しかし、我々の計算では、これは、光学禁制の 1^1T_{2u} に帰属される。これは、HOMO→LUMO+1 遷移で、弱い吸収強度は、振電相互作用によるものと推測される。SAC-CI の結果では、 1^1T_{2u} は、他の HOMO→LUMO+1 遷移である 1^1G_u や 1^1H_u とエネルギー的に十分離れており、孤立したピーク (band A) として観測されることと矛盾しない。また、光学許容の 1^1T_{2u} は band B に、 2^1T_{2u} は band C に帰属することで、実験スペクトルを矛盾無く説明できた。また、 1^1G_u や 1^1H_u 等のその他の禁制状態の振動吸収は、 1^1T_{2u} とともに band B として観測されていると考えられる。

SAC-CI 計算に基づいた、スペクトルの帰属は、従来の半経験的計算及び pure GGA 汎関数による TDDFT 計算に基づいた帰属とは一部異なる。SAC-CI の結果は、むしろ PBE0 のような hybrid 汎関数による TDDFT の結果に近かった。また、複雑に縮退した電子状態の信頼できる記述には、電子相関を適切に考慮することが必要である。

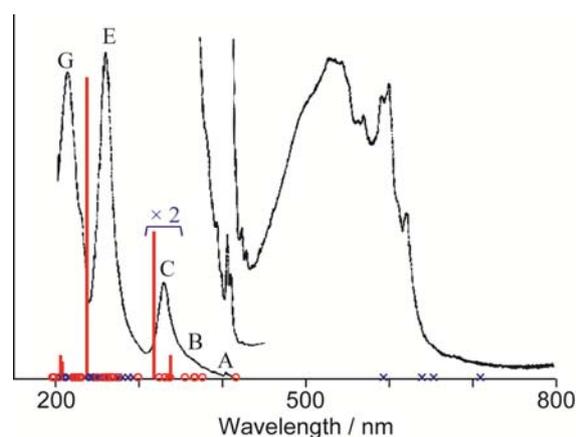


Fig. 1. Experimental absorption spectrum of C_{60} in *n*-heptane [5] and the SAC-CI computational results. The vertical lines represent optically allowed states. The cross symbols and open circles denote optically forbidden gerade (even) and ungerade (odd) states, respectively.

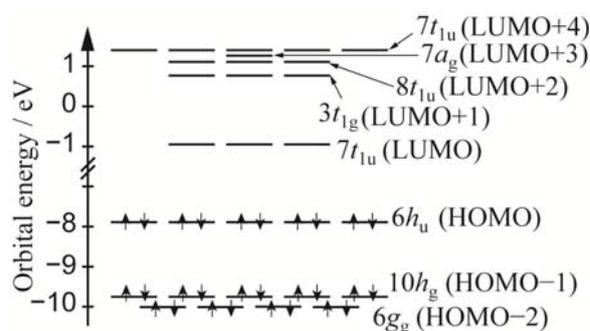


Fig. 2. Valence orbital structure of C_{60} in I_h symmetry.

- [1] G. Orlandi and F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 289 (2002).
- [2] R. Fukuda and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128**, 094105 (2008).
- [3] R. Fukuda and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **136**, 114304 (2012); R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 144316 (2010).
- [4] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **126**, 084104 (2007).
- [5] J. Catalán, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 159 (1994).