

SAC-CI 法による零磁場分裂テンソルの計算

(大阪市立大院・理)○豊田和男、杉崎研司、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

SAC-CI calculation of zero-field splitting tensor

(Osaka City Univ.)○Kazuo Toyota, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui

【序】 零磁場分裂とは、外部磁場が存在しない条件における電子スピン副準位の分裂であり、三重項以上のスピン多重度を持つ系において観測されうる。零磁場分裂は系のスピン S と二階テンソル $\mathbf{D}$ を用いて、現象論的なスピンの空間におけるハミルトニアン(スピンハミルトニアン)の項 $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ によって記述することができる。また、零磁場分裂はしばしば二つの独立な変数 D, E によって表現され、これらを零磁場分裂定数と呼ぶ。

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}), \quad E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$$

ここで X, Y, Z はテンソル $\mathbf{D}$ を対角化するような座標系の軸を表す。慣習的に Z 軸は軸対称系ではその軸、そうでない系では三つの対角要素の中で D_{zz} の絶対値が最大になるように選ぶ。

零磁場分裂は最も理論的観点からの研究が少ないスピンハミルトニアンパラメータである。我々はこれまでに混成 CASSCF/MRMP2 法や DFT 法に基づく零磁場分裂の量子化学計算について報告してきた[1]。今回、励起三重項状態における有機分子の零磁場分裂を非経験的に計算する手法として SAC-CI 法[2]に基づく方法とその計算結果について発表する。

【理論】 $2S+1$ 重縮重している状態

$$\{\Psi_{M_S}^S | M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S\}$$

が摂動のハミルトニアン H' によって分裂するとき、零磁場分裂テンソル $\mathbf{D}$ への H' の一次の寄与は以下の関係から量子化学の手法を用いて計算することができる。

$$\langle \Psi_{M_S'}^S | H' | \Psi_{M_S}^S \rangle = \langle S M_S' | S \cdot \mathbf{D} \cdot S | S M_S \rangle$$

ここで左辺は量子化学計算における H' の行列要素、右辺は現象論的なスピンの空間における $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ の行列要素である。ここで左辺における S, M_S は電子系の全スピン及びスピン磁気量子数であり、右辺の S, M_S と同一視されている。テンソル演算子についての Wigner-Eckart 定理を用いると、両辺のスピン磁気量子数依存性を取り除くことができる。 H' として二電子スピン双極子相互作用ハミルトニアン

$$H_{SS} = \sum_{i < j} \left[\frac{s_i \cdot s_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

を用いると、最終的に $\mathbf{D}$ の各成分への寄与として

$$\begin{aligned} D_{ab} &= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \langle \Psi_{M_S=S}^S | \sum_{i < j} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5} \times [2s_{iz} s_{jz} - s_{ix} s_{jx} - s_{iy} s_{jy}] | \Psi_{M_S=S}^S \rangle \\ &= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(r_1) \psi_q^*(r_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} \psi_r(r_1) \psi_s(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

を得る[3]。ここで r_{ija} は r_{ij} の a 成分を、 s_{iz} は s_i の z 成分を表す。今回 SAC-CI 法に対する Γ_{pqrs}^{SS} として、SAC-CI-V 方程式[2]に基づき

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{S=1}^{M_S=+1} \left| a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} \right. \right. \\ \left. \left. - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta} \exp(S) \right| \Psi_{S=1}^{M_S=+1} \right\rangle$$

を用いた。ここで

$$|\Psi_{S=1}^{M_S=+1}\rangle = \sum_I d_I |^3\Phi_I\rangle = \sum_{ia} d_{ia} |^3\Phi_i^a\rangle + \sum_{\{iajb\}} d_{iajb} |^3\Phi_{ij}^{ab}\rangle,$$

$\{d_I\}$ は SAC-CI-V 方程式の固有ベクトルである。

【計算条件と結果】 ベンゼン (C₆H₆) 分子の最低三重項励起状態 (¹3B_{1u}) について計算した零磁場分裂定数 D を表に示す。分子構造は CIS/D95V 水準で最適化した D_{2h} の構造である。二電子励起演算子はハートリー・フォックおよび CIS 波動関数に対する二次摂動エネルギーがそれぞれ 10^{-6} および 10^{-7} ハートリー以上のものだけを計算に含めた (摂動選択)。SAC-CI 計算は Gaussian09 Rev. B.01 を用いて non-direct 法で行ったが、精度を向上させるために係数に関する非標準的なカットオフ値 (CThreULR1=0.01, CThreULR2=0.01) を用いている。摂動選択等の近似についてはすべてエネルギーおよび波動関数の計算と整合させた。

CIS 法が D を過大評価する一方で CISD 法は過小評価する。特に分極関数を含む基底関数を用いた場合には CISD 法は実験値の半分ほどの値しか与えない。摂動選択の影響について調べるため cc-pVDZ 基底ですべての二電子励起演算子を考慮した計算結果と比較したが CISD の水準では差は 1% 以下であった。一方、SAC-CI-V 法では実験との隔たりは小さくないものの誤差は 25% 程度まで減少する。当日は linear polyacene 等の他の分子の計算結果についても述べる予定である。

Table. Calculated D parameter of zero-filed splitting in the lowest triplet state of benzene.

method	basis set	D/cm ⁻¹
CIS	STO-3G	0.4165
	D95	0.2697
	cc-pVDZ	0.2528
CISD	STO-3G	0.1918
	D95	0.1242
	cc-pVDZ	0.0863
CISD (選択なし)	cc-pVDZ	0.0857
SAC-CI	STO-3G	0.2401
	D95V	0.1640
	D95	0.1637
	D95(d)	0.1121
	cc-pVDZ	0.1140
	6-311G*	0.1176
exp.		0.1568

参考文献

1. K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16(19), 9171-9181; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011), 13(15), 6970-6980; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *ChemPhysChem* (2010), 11(14), 3146-3151; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Chem. Phys. Lett.* (2009), 477(4-6), 369-373.
2. H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 67, 329, 334 (1979).
3. J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press: New York, (1978).