

4P119

有機分子の励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂テンソルの 量子化学計算:SAC-CI法の応用

(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

Quantum chemical calculation of zero-field splitting tensor in excited triplet states of organic molecules:

An application of the SAC-CI method

(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。我々はいくつかの混成 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】 計算の目的は量子化学的に求められる(非相対論的には縮重した) $2S+1$ 個のエネルギー準位の分裂を、スピン S のみについての $2S+1$ 個の状態ベクトルの組

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

に対して再現する現象論的なスピンハミルトニアン $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ のパラメータ \mathbf{D} を決定することである。ここで \mathbf{D} は序で述べたようなテンソルであって、そのような \mathbf{D} が任意のスピン S について存在することは Wigner-Eckart の定理が成立することから容易に理解される。これら $2S+1$ 個の状態のエネルギー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' の一次の寄与は量子化学計算と現象論的なスピンのみの空間とでハミルトニアン行列が一致するという関係から決定することができる。

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

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

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

だけを用いた場合、最終的に \mathbf{D} の各成分への寄与として

$$D_{ab} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_S^{M_S=S} \left| \sum_{i<j} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5} \times [2s_{iz} s_{jz} - s_{ix} s_{jx} - s_{iy} s_{jy}] \right| \Psi_S^{M_S=S} \right\rangle$$

$$= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(r_1) \psi_q^*(r_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} \psi_r(r_1) \psi_s(r_2) dr_1 dr_2$$

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。SAC-CI 法に対する Γ_{pqrs}^{SS} として、SAC-CI-V 方程式[2]に基づき

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \left\langle {}^3\Psi_{SAC-CI} \left| [a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta}] \exp(S) \right| {}^3\Psi_{SAC-CI} \right\rangle$$

を用いた。ここで $\exp(S)$ は参照状態に対して SAC 波動関数を生成する励起演算子であり、

$$\left| {}^3\Psi_{SAC-CI} \right\rangle = \sum_I d_I \left| {}^3\Phi_I \right\rangle = \sum_{ia} d_{ia} \left| {}^3\Phi_i^a \right\rangle + \sum_{\{iajb\}} d_{iajb} \left| {}^3\Phi_{ij}^{ab} \right\rangle,$$

$\{d_I\}$ は SAC-CI-V 方程式の固有ベクトルである。SAC-CI 法に対する密度行列 Γ_{pqrs}^{SS} の具体的な形は Wick 定理などの標準的な第二量子化の手続きを用いて求めた。

純有機化合物においては、スピン軌道相互作用は二電子スピン双極子相互作用よりも小さく(パラメータ D においておおよそ 10%程度かそれ以下の寄与とされる)、二個の電子スピン間の相互作用が精度良く計算できるかどうかを確かめるのに適している。昨年度我々はベンゼン (C_6H_6) 分子の最低三重項励起状態 (1^3B_{1u}) について計算した零磁場分裂定数 D について発表し、CIS 法が D を過大評価する一方で CISD 法は過小評価すること、上述の SAC-CI 法の結果はその中間であり最善の結果を与えることなどについて述べた[4]。今回は linear polyacene を含む、より大きな系の計算を実現するために必要な技術開発として密度行列の計算効率の向上を図った。実際の計算結果については当日発表する。

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).
4. 豊田、杉崎、佐藤、塩見、工位 第8回分子科学討論会 4P129