

## 三重項SAC-CI法による有機化合物のゼロ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

### Calculation of zero-field splitting tensor of organic compounds by the triplet SAC-CI method

○Kazuo Toyota, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui

*Department of Chemistry, Osaka City University, Japan*

**【Abstract】** Zero field splitting (ZFS) is energy splitting of spin sublevels in the absence of external magnetic field and characterized by a rank-two tensor  $\mathbf{D}$  in a spin Hamiltonian. The two main physical origins of ZFS are electron spin-spin coupling (SSC) and spin-orbit coupling (SOC). The former contribution to  $\mathbf{D}$  tensor ( $\mathbf{D}^{\text{SS}}$ ) is dominant in organic compounds. Quantum chemical calculation of  $\mathbf{D}^{\text{SS}}$  tensor is useful for understanding of experimental ESR spectra of organic compounds. For excited states, multi-configurational methods such as complete active space (CAS) SCF have been used to calculate SSC contribution of ZFS. To extend availability of quantum chemical calculation of  $\mathbf{D}^{\text{SS}}$  to larger systems, we are aiming to apply symmetry-adapted-cluster configuration-interaction (SAC-CI) method to  $\mathbf{D}^{\text{SS}}$  calculation.

**【序】** ゼロ磁場分裂(ZFS)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る。ZFS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。テンソル $\mathbf{D}$ がトレースレスなときは二つの独立な変数 $D, E$ によって表現できる。

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2}(D_{XX} + D_{YY}), \quad E = \frac{1}{2}(D_{XX} - D_{YY})$$

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。

**【理論】**  $2S+1$ 重縮重している状態

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

が摂動 $H'$ によって分裂するとき、ゼロ磁場分裂テンソル $\mathbf{D}$ 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。

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

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

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

を用いると，最終的に  $\mathbf{D}$  の各成分への寄与として

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

を得る[1]．ここで  $\Gamma_{pqrs}^{SS}$  は以下のようなスピン和で定義される coupling anisotropy function である[2]．

$$\begin{aligned} \Gamma^{SS}(12; 1'2') &= (++;++) - (+-;+-) - (-+;-) - (+-;-) - (-+;-) \\ &\quad + (--;--) \end{aligned}$$

有機分子の励起三重項状態を効果的に計算できる手法としては SAC-CI 法[3]が知られている．SAC-CI 法は非変分的であるため，上の coupling anisotropy function を計算するには解析的エネルギー微分を利用した有効密度行列による方法が考えられる．以下に三重項状態に対して我々が得ている表式の一部を示す[4]．

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij;ka}^{SS \text{ SAC-CI}} &= -\frac{\sqrt{2}}{2} (d_{kajb}^L - d_{jakb}^L) d_{ib}^R + \beta_{kj} d_{ia}^R - \beta_{ki} d_{ja}^R + 2(\varepsilon_{klib} - \varepsilon_{lkib}) C_{jbla} \\ &\quad + 2(\varepsilon_{lkjb} - \varepsilon_{kljb}) C_{ibla} + (\delta_{lkji} - \delta_{lkij}) d_{ia}^R \\ \Gamma_{ia;bc}^{SS \text{ SAC-CI}} &= -\frac{\sqrt{2}}{2} (d_{ibja}^L - d_{iajb}^L) d_{jc}^R + \gamma_{ca} d_{ib}^R - \gamma_{ba} d_{ic}^R \\ &\quad + \varepsilon_{jkia} (C_{jckb} + C_{kbjc} - C_{jbc} - C_{kcjb}) + \zeta_{jiba} d_{jc}^R - \zeta_{jica} d_{jb}^R \\ \beta_{ij} &= \frac{\sqrt{2}}{2} [(d_{kaib}^L - d_{iakb}^L)(C_{kbja} + C_{jakb}) - d_{iakb}^L (C_{kbja} + C_{jakb}) + d_{iakb}^L (C_{kajb} + C_{jbka})] \\ \gamma_{ab} &= \frac{\sqrt{2}}{2} [(d_{icjb}^L - d_{ibjc}^L)(C_{iajc} + C_{jcia}) - d_{ibjc}^L (C_{iajc} + C_{jcia}) + d_{ibjc}^L (C_{icja} + C_{jaic})] \\ \delta_{ijkl} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d_{jaib}^L (C_{kalb} - C_{kbla}) \\ \varepsilon_{ijka} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d_{jaib}^L d_{kb}^R \end{aligned}$$

## 【参考文献】

- [1] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press: New York, (1978)
- [2] R. McKeeny and Y. Mizuno, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1961**, A259, 554-577
- [3] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 329-334 (1979)
- [4] 豊田 他, 首都大学東京, 国際シンポジウム「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」