

## ESR 微細構造テンソルの非経験的量子化学計算

(阪市大院理) ○豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

【序】三重項以上 ( $S \geq 1$ ) のスピン多重度を持つ系においては、電子のスピン-スピン相互作用およびスピン-軌道相互作用によって、 $S_z$  の固有値  $M$  だけが異なる準位 (例えば  $S=1$  では  $M=-1, 0, +1$ ) は、外部磁場がない場合でも系の対称性によっては分裂する。このときゼロ磁場分裂定数  $D, E$  は

$$D = \frac{3}{2} D_{ZZ}, E = \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY}) \quad (1)$$

で定義される。ここで、 $D_{XX}, D_{YY}, D_{ZZ}$  は観測される微細構造テンソル  $\mathbf{D}$  の主軸成分を表す。 $\mathbf{D}$  はトレイスレスなので、これら 2 つのパラメータで微細構造テンソルを特徴づけることができる。テンソル  $\mathbf{D}$  からは分子の対称性や開殻系の電子構造に関する有用な情報を得ることができる。その理論的解析は 1960 年代初めにはヒュッケル近似を用いて試みられており、その後 Langhoff と Davidson によって CI レベルの非経験的計算[1]も報告されているものの、その後の量子化学の発展からはやや取り残された領域であった。ところがごく最近になって MCSCF 法や Spin coupled valence bond 法を用いた計算結果[2-4]が相次いで発表され、テンソル  $\mathbf{D}$  の理論計算にこれまでになく関心が高まっている。我々はこれまでに、有機高スピン分子の設計と分子性有機磁性体モデル系・開殻系分子クラスターの開拓において、テンソル  $\mathbf{D}$  の半経験的かつ有用な理論計算の方法を独自に提案してきた。最近、我々は実験的に興味ある大きな系にも適用可能な実用的な  $\mathbf{D}$  の非経験的理論計算法の開発を目指し、一般的な短縮ガウス型基底関数と *ab initio* CI 波動関数を用いた計算プログラムを作成している。分子磁性領域や高スピン化学など電子スピンサイエンスにおける最先端の実験と連携した理論研究に役立てたいと考えている。

【理論】スピン軌道相互作用が無視できるとき、一般的な有機分子のゼロ磁場分裂の主要な起源は 2 電子スピン-スピン双極子相互作用  $H_{SS}$  であり、以下のように書ける。

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{i>j} \left[ \frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (2)$$

ここで、添え字  $i, j$  に関する和は全電子対について取る。 $\alpha$  は  $g$  値を含む定数で、原子単位が用いられている。全ハミルトニアンをスピンにあらわに依存しないハミルトニアン  $H_0$  と摂動項  $H_{SS}$  に分けた場合、分裂幅は縮退摂動論によって  $H_{SS}$  行列の  $M$  だけが異なる空間での対角化によって求まる。スピン軌道相互作用が無視できない場合は摂動の 2 次の項として現れる。Resolution of identity および Wigner-Eckart 定理を用いると摂動ハミルトニアン  $H_{SS}$  の行列要素は、通常  $3-j$  記号を用いて

$$\langle nSM | H_{SS} | nSM' \rangle = \alpha^2 \sqrt{5} \sum_{m=-2}^2 (-1)^{S-M+m} \begin{pmatrix} S & 2 & S \\ -M & -m & M' \end{pmatrix} A_m \quad (3)$$

$$A_m = (-1)^{\bar{M}-S} \begin{pmatrix} S & 2 & S \\ -\bar{M} & \bar{m} & \bar{M}' \end{pmatrix}^{-1} \sum_{i>j} \langle nS\bar{M} | d_{ijm}^{(2)} s_{ij\bar{m}}^{(2)} | nS\bar{M}' \rangle \quad (4)$$

と書ける。ここで上付き bar は任意の都合のよい値を用いてよいことを示し、 $d_{ijm}^{(2)}$  および  $s_{ij\bar{m}}^{(2)}$  はそれぞれ 2 電子空間およびスピン演算子の球面テンソル表示であり、直交座標表示では

$$d_{ij,ab} = \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5}, \quad s_{ij,ab} = s_{ia} s_{jb} \quad (5)$$

で与えられる。式(3)の行列要素を ESR スペクトルなどの解析に用いる有効スピンハミルトニアン

$$H_{eff} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (6)$$

の空間部分を持たない純粋スピン固有関数間の行列要素  $\langle SM | H_{eff} | SM' \rangle$  に等値して、

$\bar{M} = \bar{M}' = S$  を選べば、いくらかの計算の後に実験的に得られるテンソル  $\mathbf{D}$  の理論式が得られる。

$$D_{ab} = [3S^2 - S(S+1)]^{-1} \alpha^2 \sum_{i>j} \langle nSS | d_{ij,ab} (2s_z s_z - s_x s_x - s_y s_y) | nSS \rangle \quad (7)$$

右辺の期待値を第二量子化表示した後スピン和を取ると、以下の式を得る。

$$D_{ab} = [3S^2 - S(S+1)]^{-1} \frac{\alpha^2}{2} \sum_{pqrs}^{space} d_{ab,pqrs} \Gamma_{pqrs}^{SS} (nSS | nSS) \quad (8)$$

ただし  $pqrs$  に関する和はすべての空間軌道について取り、 $d_{ab,pqrs}$  および  $\Gamma_{pqrs}^{SS} (nSS | nSS)$  は

$$d_{ab,pqrs} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 p^*(\mathbf{r}_1) q^*(\mathbf{r}_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} r(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) \quad (9)$$

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} (nSS | nSS) = 2 \langle nSS | a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta} | nSS \rangle \quad (10)$$

で与えられる。電子間双極子相互作用積分  $d_{ab,pqrs}$  は一見複雑だが、部分積分を用いて電子間クーロン反発積分の解析的 2 次微分から計算できる。今回、我々はこれらの 2 電子積分を一般的な短縮ガウス型基底関数について計算するプログラムを作成した。 $\Gamma_{pqrs}^{SS} (nSS | nSS)$  は、例えば三重項の場合、通常の量子化学計算で扱う  $M = 1$  状態の波動関数から計算することが可能である。当日はベンゼンなどいくつかの代表的な有機化合物の励起三重項状態について CISD 波動関数を用いたテンソル  $\mathbf{D}$  の計算結果について発表する予定である。

#### 参考文献

1. S. R. Langhoff, E.R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* **7**, 759(1977).
2. Z. Havlas, J. Michl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 2299(1999).
3. B. Bomfleur, J. Voitländer, M. Sironi, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **114**, 1505(2001).
4. O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev, H. Ågren, K Rund, *Chem. Phys.*, **279**, 133(2002).