

## 有機化合物の三重項励起状態におけるゼロ磁場分裂テンソルの SAC-CI 法を用いた理論計算

○豊田 和男・松浦里紗・杉崎研司・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

阪市大院理

toyota@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】ゼロ磁場分裂(zero-field splitting, ZFS)とは、外部磁場がない条件下でスピン多重項の縮退がとけてエネルギー準位の分裂が見られることをいい、スピン量子数  $S$  が  $1/2$  より大きな系で観測されうる。有機化合物の三重項励起状態における ZFS については MCSCF 法に基づく高精度分子軌道計算の報告がある。しかし MCSCF 法では系が大きくなるにつれ計算量が急峻に増加するため、計算効率の良い別の理論的アプローチが ZFS 計算に利用できれば有用である。我々は閉殻分子の励起状態計算に実績のある symmetry adapted cluster configuration interaction (SAC-CI) SD-R 法を閉殻有機化合物の三重項光励起状態における ZFS 計算に適用することを試みている。

【理論】非相対論的なシュレーディンガー方程式から出発する摂動論においては、ZFS を特徴づけるテンソル  $\mathbf{D}$  へのスピン-スピン双極子相互作用の一次の寄与 ( $\mathbf{D}^{SS}$ ) は以下の式で計算できることが知られている[1]。

$$D_{tu}^{SS} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_{M_S=S} \left| \sum_{j < k} \left( \frac{\delta_{tu}}{r_{jk}^3} - \frac{3r_{jkt}r_{jku}}{r_{jk}^5} \right) (2S_{jz}S_{kz} - S_{jx}S_{kx} - S_{jy}S_{ky}) \right| \Psi_{M_S=S} \right\rangle$$

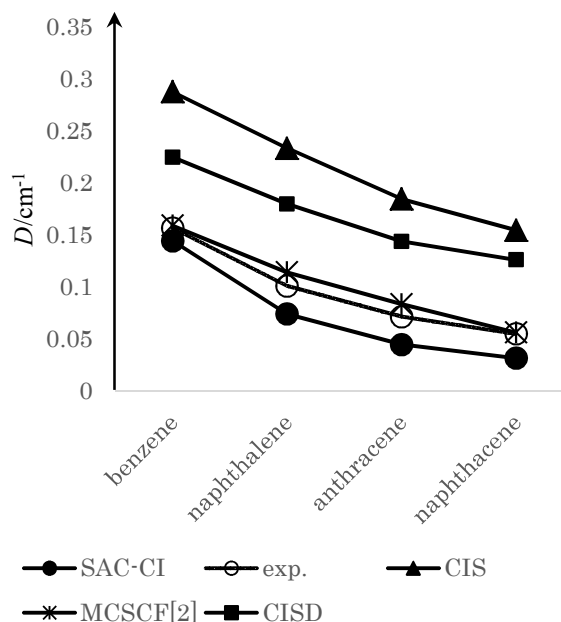
ここで  $tu$  は  $xx, xy, \dots$  等の座標成分を表す。和は電子の対  $jk$  についてとる。 $r_{jkt}$  は電子対の相対座標の、 $S_{jt}$  は電子  $j$  に対するスピン演算子の  $t$  成分である。SAC-CI 法においては、励起状態の波動関数  $\Psi_{M_S=S}$  は SAC 波動関数  $\Psi_g$  に電子を励起させる演算子  $\Sigma_K d_K R_K^\dagger$  を作用させて定義する。今回用いた SD-R 法の範囲内では、 $R_K^\dagger$  は 1 電子または 2 電子をハートリー・フォック波動関数  $|\Psi_0\rangle$  の占有軌道から非占有軌道へ  $K$  番目の方法で移す演算子である。今回は純有機化合物の  $\pi\pi^*$  励起状態で支配的な  $\mathbf{D}^{SS}$  の寄与のみを考慮した。

【結果】線形ポリアセンの最低三重項励起状態について計算した  $\mathbf{D}^{SS}$  から得られる  $D$  値の比較を図に示す。図中の SAC-CI は対称化された有効ハミルトニアンを対角化する SAC-CI-V 法である。ブラを  $\Sigma_K d_K R_K^\dagger$  のエルミート共役を  $\langle\Psi_0|$  に作用させたものとして上の式の期待値を計算した。基底関数は cc-pVDZ である。Gaussian09 プログラムの LevelThree 水準で非 direct 型の計算を行った。計算時間短縮のため標準的な閾値によって項は落とされているが波動関数はエネルギーと ZFS の計算で同一である。図中の MCSCF の結果は文献値である[2]。SAC-CI 法の結果は CIS 法からは大きく改善している。しかし実験値および MCSCF の計算結果と比較すると過小評価する傾向にある。そのほかの計算結果は当日発表する。

参考文献

[1] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, 1978

[2] O. Loboda, B. Minaev, O. Vahtras, B. Schimmelpfennig, H. Ågren, K. Ruud, D. Jonsson, *J.Chem.Phys.*, 2003, 286, 127



線形ポリアセンの  $D$  値の計算値と実験値の比較