

## 1D3a

Giant SAC/SAC-CI 法を用いた分子性結晶の電子状態  
(京大院工、量子化学研究協会) ○宮原友夫、福田良一、中辻博

[miya@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:miya@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp)

**[序]** SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている[1-3]。SAC/SAC-CI 法のプログラムは Gaussian03[4]の中で使用することができ、その使用方法やリファレンスなどは SAC/SAC-CI のホームページに公開されている[2]。最近、我々は分子結晶のような真の巨大分子系の基底及び励起状態に注目し、これらの計算を目的とした Giant SAC/SAC-CI 法[5]を開発した。Giant SAC/SAC-CI 法は従来の(standard) SAC/SAC-CI 法と同程度の精度を持ち、かつ計算コストを減らした方法であるため、計算困難だった大きな系の計算を容易にした。この Giant SAC/SAC-CI 法を分子性結晶に応用した結果について報告する。

**[結果]** TTF-TCNE(tetrathiafulvalen-tetracyanoethylene) [図 1]と Pyrazine 誘導体(2,5-Bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazine) [図 2]の分子性結晶の基底及び励起状態を Giant SAC/SAC-CI 法を用いて計算した。TTF-TCNE は TTF-CA (cloranyl)のモデルとして用いた。TTF-CA は電荷移動型錯体であり、光によって構造が変化することが知られている[6]。Pyrazine 誘導体はシアノ基とアミノ基がスタッキングすることで、強い蛍光を発するため有機 EL 素子への応用が期待されている[7]。

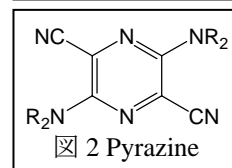
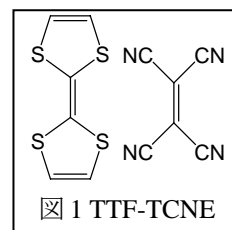


表 1 に(TTF-TCNE)<sub>n</sub> の計算結果の一部を示す。Giant SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)<sub>10</sub>の結果は最低励起状態の Oscillator strength が強くここに励起することが分かる。また Giant SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)<sub>10</sub>の計算時間は Standard SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)<sub>2</sub>の計算時間よりも速く、Giant SAC/SAC-CI 法が有用であることを示している。

表1 Excited states of (TTF-TCNE)<sub>n</sub>

State	Standard SAC/SAC-CI				Giant SAC/SAC-CI	
	(TTF-TCNE) <sub>1</sub>		(TTF-TCNE) <sub>2</sub>		(TTF-TCNE) <sub>10</sub>	
	EE (eV)	Osc.	EE (eV)	Osc.	EE (eV)	Osc.
TTF→TCNE	1.79	0.0003	1.86	0.0003	2.06	0.0808
			1.91	0.0002	⋮	⋮
			2.11	0.0002	2.36	0.0000
Cpu time	7h49m42s		11d21h57m54s		2d6h49m41s	

[1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979); Bull. Chem. Soc. Jap. 78, 1705 (2005).

[2] <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sacci.html>

[3] M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Theory and Applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Ed. by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, Elsevier Science (2005).

[4] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[5] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, J. Chem. Phys. 126, 084104 (2007)

[6] E. Collet, et al. Science, 300, 612 (2003)

[7] K. Shirai et al. Dyes and Pigments 39, 49 (1998)