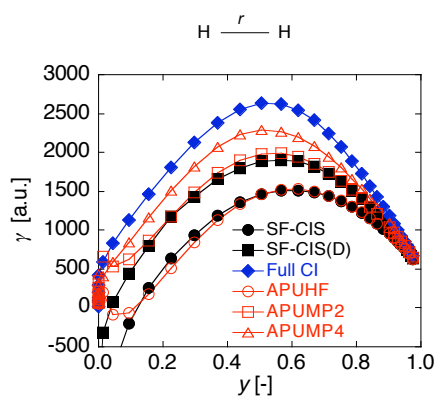
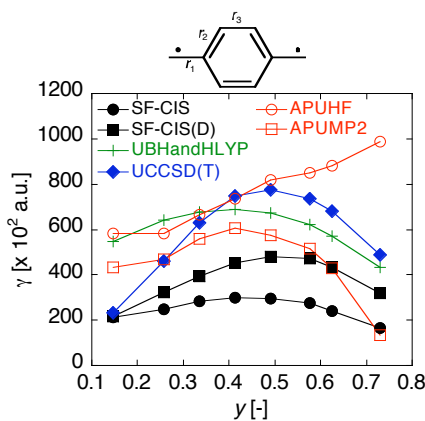


【序】我々は中間のジラジカル因子を有する一重項開殻系が大きな第二超分極率 (γ) を有するという設計指針を提案してきた[1]。一般にはそのような電子状態は多参照波動関数により記述される。しかし、計算コストの面から多参照関数に基づく高精度計算の实在分子系への適用範囲は限られており、これらを扱うことのできる単一参照関数に基づく有効な計算法が必要となる。本研究では、結合解離のポテンシャル面などの計算に有効な手法であるSpin-flip CI (SF-CI) 法[2]に基づいて、種々の一重項ジラジカル分子の静的 γ を算出し、高精度電子相関法や密度汎関数法による結果との比較により、实在のジラジカル分子に適用可能な計算法について議論した。

【方法】Hartree-Fock 三重項波動関数を参照とした1電子励起によるSF-CIS法、二次の動的電子相関補正を考慮したSF-CIS(D)法により基底状態のエネルギーを算出し、有限場法を用いて静的 γ を算出した。これらの結果を、近似スピン射影 (AP) 法[3]、密度汎関数法 (UBHandHLYP)、高精度電子相関法 (Full CI, UCCSD(T)) などの結果と比較した。SF-CI 計算はQ-CHEM 3.0 [4]により行った。

【結果】図1は最も単純なジラジカルモデルの水素分子の解離におけるジラジカル因子 (y) と γ との関係である (基底関数 ; 6-31G**+sp ($\xi_{s,p} = 0.0406$ on H atoms)). これよりSF-CIS、SF-CIS(D)法はFull CIの結果 (γ のピーク位置、各 y での γ の大きさ) を定性的、半定量的に再現することがわかった。またこれらはAPUHF、APUMP2の結果とほぼ一致したことから、SF-CISは三重項単一参照配置からの一電子励起配置のみの考慮により静的電子相関をよく記述していると言える。また、動的電子相関は、2次の摂動論補正により取り込まれ、 γ の絶対値を改善していることがわかる。図2は p -quinodimethane (PQM) と呼ばれる π 共役ジラジカル分子モデルでの y と γ との関係である (基底関数 ; 6-31G**+p ($\xi_p = 0.0523$ on C atoms)). SF-CIS、SF-CIS(D)法は平衡構造 ($y = 0.146$) ではUCCSD(T)の値とほぼ一致している。 y が中間の領域では絶対値は過小評価しているが、SF-CIS(D)ではピークとなる位置や変化の傾向はUCCSD(T)のものと比較可能である。これらの結果らから、SF-CI法はジラジカル系のポテンシャル面だけでなく、定性的、半定量的な γ の算出への有用性も示唆され、大きなサイズをもつ实在のジラジカル分子への適用が期待できる。

図1 水素分子の解離過程の γ 図2 p -quinodimethaneの γ

【参考文献】 [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006); *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (2006). [2] A. I. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 522 (2001). [3] S. Yamanaka, et al., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **310**, 205 (1994). [4] Y. Shao, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006).