

電子スピン-スピン双極子項の量子化学計算

(阪市大院理) ○豊田和男・杉崎研司・森 展之・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

【序】零磁場分裂 (zfs) 定数はスピンハミルトニアンパラメータのひとつであり、不対電子間の相互作用を記述する。したがってスピン三重項以上の系でのみ観測され得る。Zfs 定数は超微細分裂 (hfs) 定数等の他の磁氣的パラメータと比較して、量子化学計算が困難な物性である。スピンハミルトニアンにおいて zfs は電子スピン \mathbf{S} と二階テンソル D によって $\mathbf{S} \cdot D \cdot \mathbf{S}$ の形式で表される。通常、テンソル D は独立パラメータ

$$D = \frac{3}{2} D_{zz}, E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad (1)$$

を用いて指定される。ここで D_{xx} 等はテンソルを対角化する座標系における行列要素である。テンソル D に対して電子スピン-スピン (SS) 相互作用が摂動論の一次で、スピン-軌道 (SO) 相互作用が二次で寄与する。典型的な有機分子の zfs では二電子演算子の期待値として計算される SS の寄与が支配的である。 $M_S=S$ の波動関数 Ψ に関してテンソル D への SS の寄与は次式で計算される。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \langle \Psi | \sum_{i<j} (d_{ij})_{ab} (2s_{iz}s_{jz} - s_{ix}s_{jx} - s_{iy}s_{jy}) | \Psi \rangle, \quad (d_{ij})_{ab} = \frac{r_{ij}^2 \delta_{ab} - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5} \quad (2)$$

有機分子の zfs に対しては 2000 年頃より主として CASSCF 法による高水準の ab initio 計算が報告され[1]、最近では DFT 法の応用にも関心が集まりつつある[2,3]。2006 年に Sinnecker と Neese は CASSCF 及び DFT 法で得られたスピン密度を使って zfs の SS の寄与を近似的に計算し、式(2)に基づく CASSCF 計算[1]との比較を行っている[3]。この方法では Ψ が単一スレーター行列式の場合に正しい式

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\beta^2}{S(2S-1)} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} (\rho_{\mu\nu}\rho_{\kappa\lambda} - \rho_{\mu\lambda}\rho_{\kappa\nu}) \int \mu^*(r_1) \kappa^*(r_2) (d_{12})_{ab} v(r_1) \lambda(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3)$$

に対して任意の方法で求めたスピン密度 $\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta$ を代入する。既存の hfs 計算が可能な環境がそのまま利用できること、四個の添え字を持つ密度行列の MO-AO 逆変換が回避できるなどの利便性を持つが、電子状態が持つ多配置の性質がテンソルの計算値に与える影響については検討が必要である。今回我々は SAC-CI 法による zfs 計算の予備的段階として SAC-CI のスピン密度を用いた計算を行ったので報告する。

【計算手法】SAC-CI 法においては二電子励起演算子の摂動選択を行った。用いた閾値は S -演算子に対して 1.0×10^{-5} a.u.、 R -演算子に対してその 1/10 (Level 1) である。frozen core 近似は用いていない。励起三重項状態のスピン密度を式(3)に代入しテンソルの行列要素を求め、対角化して D, E を決定した。分子構造は B3LYP/6-31G(d) で最適化した基底状態の構造である。

【結果】表 1 と 2 に CASSCF の二種の計算値[1][3]と比較が可能なベンゼン及びナフタレンの T_1 状態について示す。これらの zfs に対しては SO の寄与は無視できるほど小さい。

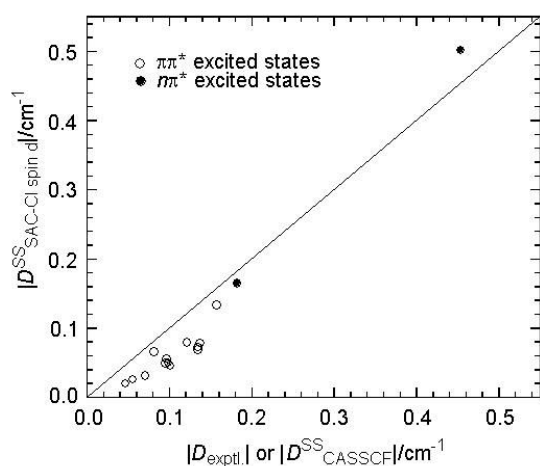
表 1. ベンゼンの T_1 状態の zfs パラメータ.

Basis set	Method	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	E/D
cc-pVDZ	SAC-CI (spin d.)	+0.1339	0.0000	0.0
DZP	CASSCF (spin d.) [3]	+0.146		
DZP	CASSCF [1]	+0.1583		
	Exptl.[4]	+0.1568	+0.0199	+0.1269

ベンゼンにおいてはスピン密度を用いる近似では SAC-CI の結果は CASSCF[3]の値に近いが、実験値より 15%ほど小さい。 E の計算値が零なのは D_{oh} 構造のためで、実験で値を持つ理由は励起状態における Jahn-Teller 変形である。

表 2. ナフタレンの T_1 状態の zfs パラメータ.

Basis set	Method	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	E/D
cc-pVDZ	SAC-CI (spin d.)	+0.0455	-0.0046	-0.1001
DZP	CASSCF (spin d.) [3]	+0.068		
DZP	CASSCF [1]	+0.1186	-0.0356	-0.3002
	Exptl.[4]	+0.1004	-0.0154	-0.1534



ナフタレンでは SAC-CI スピン密度から求めた D の値は実験値の約半分である。 D 値の過小評価は CASSCF スピン密度による計算 [3]でも報告されている。左図に計算した 14 種の有機分子の $\pi\pi^*$ (benzene, naphthalene, anthracene, naphthacene, pentacene, phanthrene, pyrene, chrysene, triphenylene, coronene, quinoline, phenylacetylene, benzonitrile) および $n\pi^*$ (pyrazine, pyrimidine) 励起三重項状態について D 値の計算と実験の比較を示す。 $n\pi^*$ については SS の寄与のみを比較するため横

軸は式(2)による CASSCF 計算の結果[1]である。ナフタレンで見られたように $\pi\pi^*$ 励起状態では D 値を小さく見積もる場合が多いものの実験値の傾向をほぼ再現し、 $n\pi^*$ 状態では CASSCF の計算値[1]に近い値が得られている。詳細は当日述べる。

【参考文献】

- [1] O. Loboda, et al., *Chem. Phys.* **2002**, 286, 127-137; O. Vahtras, et al., *Chem. Phys.* **2002**, 279, 133-142; B. Minaev, et al., *Theoret. Chem. Acc.* **2004**, 111, 168-175
- [2] M. Shoji et al., *Polyhedron.* **2005**, 24, 2708-2715.
- [3] S. Sinnecker, F. Neese, *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 12267-12275.
- [4] P. J. Vergragt, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42, 193; P. J. Vergragt, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 36, 283