

1E08 相対論効果を取り入れた銅(II)オクタエチルポルフィリンの 全磁気テンソルの密度汎関数法による実験値の再現

(阪市大院理¹, プリティッシュ・コロンビア大²) ○森展之¹, 坂本博一¹, 岡内孝文¹, 豊田和男¹, 佐藤和信¹, 塩見大輔¹, Wei-Ching Lin², David H. Dolphin², the late Charles A. McDowell², 工位武治¹

【序】常磁性分子の磁気テンソルは、DFT 法により ZORA や DKH の相対論ハミルトニアンを用いて計算できる。各磁気テンソルを計算から精度良く見積もることができれば、物性の解明や予測など様々な面での利用が可能になる。しかし、相対論効果の寄与の大きい遷移金属の磁気テンソルの再現は、依然、DFT 法の検討すべき課題である^[1,2]。我々は以前、磁氣的に希釈した銅 (II) オクタエチルポルフィリンの単結晶の ESR/ENDOR を観測し、全磁気テンソルを精度良く決定した。今回、全磁気テンソルについて、スカラー相対論項とスピン軌道相互作用を取り入れた計算を行い、再現性を検討した。

【計算条件】密度汎関数法による銅 (II) オクタエチルポルフィリンの磁気パラメータの計算は ADF2006.01 及び Gaussian03 を用いた。汎関数は VWN + pure 汎関数の組合せ、及び hybrid 汎関数を採用し、double- ζ 及び triple- ζ レベルの基底関数を用いた。構造最適化及び磁気テンソル計算は非制限法で行った。磁気テンソルへの相対論効果は、ADF2006.01 では ZORA、Gaussian03 では DKH 2nd order により計算し、結果を詳細に比較した。

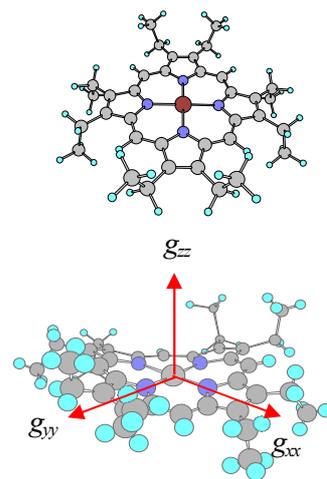
【結果と考察】実験から銅 (II) オクタエチルポルフィリンは全体として ruffling 構造を持つが、銅イオンが正方対称場にあることが分かっている。最適化で得られた構造は、ADF, Gaussian 共に、 g -テンソル、銅及び窒素核の超微細テンソル^{Cu} \mathbf{A} , ^N \mathbf{A} 、及び核四重極子テンソル^{Cu} \mathbf{Q} , ^N \mathbf{Q} について、全テンソルの主軸方向が実験結果と一致した。この構造を基に磁気テンソルを計算した。 g -テンソルは、実験及び計算での各主値の自由電子の g 値 (2.002319) からのずれ Δg を比較した。 Δg は、相対論補正項、反磁性補正項、および常磁性補正項による各寄与を計算することで得られる。遷移金属の場合、 g -テンソルの高精度計算には最大の寄与を示す常磁性補正項の正確な評価が必要である。ZORA 及び DKH による g -テンソルの計算では、VWN+BP86 や B3LYP 汎関数により、 Δg_{\perp} はよく再現できた。しかし、 Δg_{\parallel} はどの汎関数でも過小評価された。 Δg_{\parallel} は SOMO の $d_{x^2-y^2}$ の軌道への他の d 軌道からの電子の励起が寄与のほとんどを占めていた。遷移金属化合物の g -テンソル計算には、 d 軌道の相対エネルギーを正確に評価できる汎関数を用いることが重要である。

表 1. ⁶³Cu(II)OEP の g -テンソルの主値及び Gaussian03 での計算結果

汎関数	基底関数	Δg_{iso}	Δg_{\parallel}	Δg_{\perp}
実験値	-	0.088	0.175	0.045
BP86	6-311G(d,p)	0.067	0.120	0.041
BP86	Ahlrichs VTZ	0.075	0.134	0.046
BP86	Roos TZ ^a	0.077	0.139	0.046
B3LYP	6-311G(d,p)	0.105	0.192	0.062
B3LYP	Ahlrichs VTZ	0.112	0.205	0.066
B3LYP	Roos TZ ^a	0.115	0.211	0.066
BhandHLYP	6-311G(d,p)	0.189	0.352	0.107
BhandHLYP	Ahlrichs VTZ	0.190	0.357	0.106
BhandHLYP	Roos TZ ^a	0.189	0.357	0.106

^a 銅のみ Roos Augmented Triple- ζ ANO を使用。他のポルフィリン骨格には 6-31G(d) を使用。

次に、^{Cu} \mathbf{A} -テンソルについて検討した。超微細テンソルの等方性項 A_{iso} は原子核上の、異方性項は原子核の周りの軌道上のスピン密度分布を表す。^{Cu} A_{iso} が負の実験値を示すことから、銅の原子核上には負のスピン密度がある。計算でも d 軌道に正のスピンがあり、スピン分極により s 軌道には負のスピン密度を持つ。この Fermi 接触項に相対論効果による pseudo-contact 項が加わる。ZORA 法による計



算では、 ${}^{\text{Cu}}A_{\text{iso}}$ へのスピン軌道相互作用による影響は非常に大きく、相対論効果を考慮しなければ再現できない。しかし、相対論効果を取り入れても、どの汎関数を用いた場合も ${}^{\text{Cu}}A_{\text{iso}}$ は過小評価された。Kaupp らの指摘によると、DFT 法ではどの汎関数も遷移金属のスピン分極を過小評価する欠点があるため^[2, 3]、核上のスピン密度が実際より小さく見積もられた。また、超微細テンソル演算子は ADF でも Gaussian でも相対論ハミルトニアン形式に未対応なため、いわゆる“Picture-change effect”による誤差を生じる。これも相対論ハミルトニアンで ${}^{\text{Cu}}\mathbf{A}$ -テンソルの再現性が悪い原因の一つと考えられる。加えて、Gaussian の DKH 法では現段階でスピン軌道相互作用を取り入れることができないため、誤差が非常に大きい。さらに Gaussian では、Double- ζ と Triple- ζ の基底系で ${}^{\text{Cu}}A_{\text{iso}}$ の計算値が全く違うことがわかった。これは GTO では cusp 条件を満足しないため、汎関数収束性が悪くなるためと考えられる。GTO で遷移金属の A_{iso} を計算する場合、大きな基底系を用い、収束性に注意を払うべきである。

表 2. ${}^{63}\text{Cu}(\text{II})\text{OEP}$ の ${}^{\text{Cu}}\mathbf{A}$ - 及び ${}^{\text{Cu}}\mathbf{Q}$ -テンソルの主値、及び ADF2006.01 で ZORA 法により計算した各相対論効果と補正した計算値。汎関数は VWN+BP86 の組合せを用いた。基底関数は TZ2P (triple- ζ に 2 個の分極関数を加えたもの)、単位は MHz である。

	A_{iso}	A_{\perp} , Dipole	A_{\parallel} , Dipole	Q_{\perp}	Q_{\parallel}
実験値	-267.3	179.3	-358.7	-1.8	3.6
非相対論による計算値	-198.2	193.9	-387.8	-2.2	4.4
スカラー相対論項	-6.1	+1.7	-3.4	+0.2	-0.4
スピン軌道相互作用項	+69.2	-39.1	+78.1	+0.1	-0.3
相対論補正した計算値	-135.1	156.5	-313.1	-1.9	3.7

次に、 ${}^{\text{Cu}}\mathbf{Q}$ -テンソルについて検討した。 \mathbf{Q} は核上の電場勾配を表すテンソルで、化学結合で結ばれた隣接原子間の電荷密度分布が大きく影響する。そのため、金属-配位子間のイオン性と共有結合性のバランスを知る良い指標となりうる。また、演算子が電子と原子核の間の距離の三乗に反比例するため、重原子での相対論効果が大きいとの指摘がある。ZORA-4 法では核四重極子テンソル演算子を相対論的ハミルトニアンに対応した形式に書き換えると同時に、スカラー相対論項とスピン軌道相互作用を取り入れた非制限法による計算が可能のため、高精度の計算が期待できる。ポルフィリン程度のサイズの遷移金属化合物について、実験的に決定した核四極子テンソルと相対論ハミルトニアンによる計算との比較はほとんど例がない。このため、本研究は相対論ハミルトニアンの良いテストケースとなりうる。表 2 に VWN+BP86 の汎関数の組合せによる ${}^{\text{Cu}}\mathbf{Q}$ -テンソルの計算結果を示す。ZORA-4 法による相対論効果の影響は 15% 程度であり、これを取り入れることで実験値を精度良く再現した。BP86 は金属-配位子間の結合の共有結合性を大きく見積もる傾向があるが、銅 (II) ポルフィリンでは非常によい結果を示した。Hybrid DFT では、Hartree-Fock exchange を含めることで金属-配位子間のイオン結合性を大きく評価するが、これらの汎関数を用いた場合、 ${}^{\text{Cu}}\mathbf{Q}$ -テンソルの再現性が良くなかった。これらの結果は、銅(II)ポルフィリンの銅-窒素核間の強い共有結合性を示唆している。一方、DKH では“Picture-change effect”による誤差に加え、スピン軌道相互作用を含まないため、計算は実測を再現しなかった。配位子の窒素核についても検討を行った。 ${}^{\text{N}}\mathbf{A}$ -テンソルは、 ${}^{\text{Cu}}\mathbf{Q}$ -テンソルと同様に金属-配位子間の結合性の指標となりうる^[4]。ADF と Gaussian で汎関数を変えて検討した結果、Hartree-Fock exchange を含まない BP86、もしくは Hartree-Fock exchange の割合が 20% と少ない B3LYP がよく再現した。Hartree-Fock exchange が 50% と大きい BHandHLYP では再現性が悪く、これらの結果も配位子の銅-窒素核間の強い共有結合性を示唆した。

【参考文献】 [1] Kaupp, M; Bühl, M; Malkin, V. G. (ed.) *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*; Wiley-VCH: 2004.

[2] Munzarová, M.; Kaupp, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*(48), 9966-83.

[3] Munzarová, M. L.; Kubáček, P.; Kaupp, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(48), 11900-13.

[4] Neese, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(17), 4290-99.