

(室蘭工大) 太田勝久、酒井俊和

[1] 序：開殻系分子にスピン相関を取り込み、なおかつ軌道概念を保存した波動関数として、UHF 波動関数が広く用いられて来ている。本研究では UHF 波動関数の変分モデルにより、ラジカル軌道が直接誘起する化学結合のスピン分極と、さらに結合を通じて伝播するスピン分極に分けて解析する。これにより、直感的な化学結合描像を残したままで、分子におけるスピン配列の局所構造が理解できる。

[2] スピン分極の UHF 軌道モデル：今、5 電子系二重項モデルを考える。

$$\Phi_0 = |0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2\psi_0\rangle, \quad \Phi^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta) = \left| \phi_1^\alpha \bar{\phi}_1^\beta \phi_2^\alpha \bar{\phi}_2^\beta \phi_{open}^\alpha \right\rangle. \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \phi_1^\alpha &= \cos \theta^\alpha \psi_1 + \sin \theta^\alpha \psi_{1*}, & \phi_1^\beta &= \cos \theta^\beta \psi_1 + \sin \theta^\beta \psi_{1*}, \\ \phi_2^\alpha &= \cos \eta^\alpha \psi_2 + \sin \eta^\alpha \psi_{2*}, & \phi_2^\beta &= \cos \eta^\beta \psi_2 + \sin \eta^\beta \psi_{2*}. \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\{\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta\}$  はスピン分極を導入する変分パラメータ、 $\psi_1, \psi_2$  は結合性軌道、 $\psi_1^*, \psi_2^*$  は対応する反結合性軌道である (図 1)。今、UHF 波動関数の変分条件

$$\frac{\partial E^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta)}{\partial \theta^\alpha} = \frac{\partial E^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta)}{\partial \theta^\beta} = 0. \quad (3)$$

$$\frac{\partial E^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta)}{\partial \eta^\alpha} = \frac{\partial E^{UHF}(\theta^\alpha, \theta^\beta, \eta^\alpha, \eta^\beta)}{\partial \eta^\beta} = 0. \quad (4)$$

と ROHF 拘束条件

$$\theta^\alpha = \theta^\beta = 0 \quad \text{and} \quad \eta^\alpha = \eta^\beta = 0. \quad (5)$$

を考慮し、 $\theta^\alpha \approx 0, \theta^\beta \approx 0, \eta^\alpha \approx 0, \eta^\beta \approx 0$  と近似し、ROHF 解近傍での UHF 解を解析的に求める。まずラジカル中心に隣接する結合のスピン分極について

$$\theta^\alpha \approx -\theta^\beta \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{(\psi_{1*}\psi_0|\psi_1\psi_0)}{(\langle 0|\hat{T}_1^{1*}\hat{H}\hat{T}_1^{1*\dagger}|0\rangle - \langle 0|\hat{H}|0\rangle) - 2(\psi_{1*}\psi_1|\psi_{1*}\psi_1)} \right]. \quad (6)$$

さらにラジカル中心に隣接しない化学結合のスピン分極は

$$\begin{aligned} \eta^\alpha \approx -\eta^\beta \approx & \frac{1}{2} \left[ \frac{(\psi_{2*}\psi_0|\psi_2\psi_0)}{(\langle 0|\hat{T}_2^{2*}\hat{H}\hat{T}_2^{2*\dagger}|0\rangle - \langle 0|\hat{H}|0\rangle) - 2(\psi_{2*}\psi_2|\psi_{2*}\psi_2)} \right] \\ & + \theta^\alpha \times \left[ \frac{(\psi_{2*}\psi_{1*}|\psi_2\psi_1) + (\psi_{2*}\psi_1|\psi_{1*}\psi_2)}{(\langle 0|\hat{T}_2^{2*}\hat{H}\hat{T}_2^{2*\dagger}|0\rangle - \langle 0|\hat{H}|0\rangle) - 2(\psi_{2*}\psi_2|\psi_{2*}\psi_2)} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

となる。 $T_i^{\alpha\dagger}$  等は 1 電子励起演算子である。

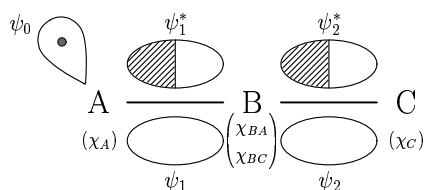


図 1: 結合性軌道と反結合性軌道

Eq.(7) の右辺第 1 項はラジカル軌道  $\psi_0$  が直接誘起するスピン分極に対応し、右辺第 2 項は既に分極した結合 ( $\theta^\alpha$ ) を経由して伝播するスピン分極を表している。

[3] 計算例:  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$  における結合内スピン分極を UHF/TZV+3d3p で計算した。  $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF}} = 0.762$  と spin contamination は小さい。また、UHF  $\sigma$ -LMO と  $\pi$ -LMO の軌道重心間距離を計算し、スピン分極の局所的指標とした。図 2 は、 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$  のラジカル中心  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  基を CC 軸周りで回転 (図 3) させた時の、ラジカルに隣接しない左側メチル基の CH 結合内スピン分極を表している。例えば、C1-H3 結合内でのスピン分極は回転角  $90^\circ$  付近で、Eq.(7) 右辺第 1 項のラジカル軌道が直接誘起するスピン分極が消失するため、結合内のスピン分極が大きく減少していることが判る。また、分子全体でのスピン構造には、図 4 に示したような スピンと スピンの交替配列性が顕著に現れ、化学結合を介した擬 Hund 則的な描像が得られている。

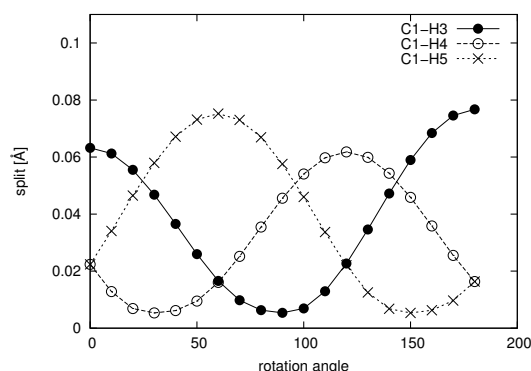


図 2: 非隣接 CH 結合でのスピン分極

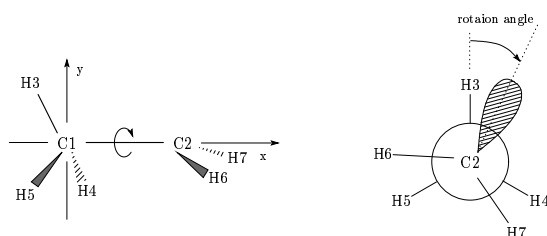


図 3: ラジカル中心  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$  基の回転

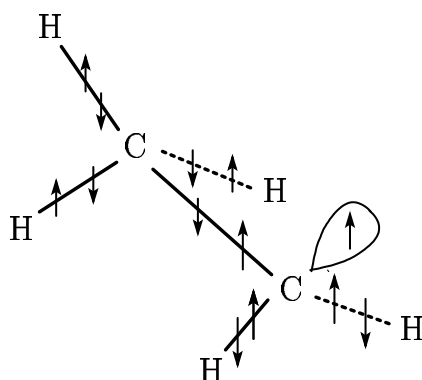


図 4: 結合内スピン配列構造