

ナイトレン-ラジカル連結分子の零磁場分裂テンソルの第一原理計算

(¹ 阪市大院理, ²University of Massachusetts, Amherst)

○杉崎研司¹・豊田和男¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・Paul M. Lahti²・工位武治¹

【序論】 開殻分子内の電子スピン間相互作用を定量的に見積もることは、電子スピン科学における基本的かつ今日的な課題の1つである。三重項以上のスピン多重度をもつ分子系において観測される零磁場分裂は、分子内の不對電子分布を顕に反映し、高スピン分子の電子構造を特徴づける物理量であるため、その理論計算は重要であるにも関わらず、定量計算手法は未確立である。零磁場分裂は、スピンハミルトニアンにおいて二階のテンソル量 **D** として表現され、二次摂動論の下ではスピン-スピン双極子(SS)相互作用とスピン軌道(SO)相互作用が寄与する[1]。一般に有機分子では、SS 相互作用が **D** テンソルに主に寄与するが、分子式 R-N: で表わされるナイトレン化合物や開殻分子の $n\pi^*$ 励起三重項状態などでは SO 相互作用が無視できない[2-4]。我々は **D** テンソルのスピン軌道項(**D**^{SO} テンソル)を定量的に求める手法として、CASSCF 法で求めたスピン軌道カップリング行列と MRMP2 エネルギーを組み合わせたハイブリッド法を提案し[3,4]、CS₂ およびジアザベンゼンの $n\pi^*$ 励起三重項状態へ適用するとともに[3]、より高いスピン多重度への理論の拡張を行い、スピン七重項までのオリゴナイトレン・オリゴカルベン分子の **D** テンソル計算を行ってきた[4]。一方、スピン-スピン双極子項(**D**^{SS} テンソル)の量子化学計算では、近年、DFT 法をベースとする手法[4-6]が、計算コストの面からも注目を集めてきた。**D** テンソルの定量計算手法の確立のために、今回我々は Figure 1 に示す、分子内にナイトレン部位とラジカル部位をもつ化合物のスピン四重項状態について、**D** テンソル計算を行った。このうち、**3** は基底二重項であり、その他の分子は基底四重項である。これらの分子は、ラジカルの種類や導入位置により、電子スピン間相互作用が大きく変化する興味深い系である[7-9]。

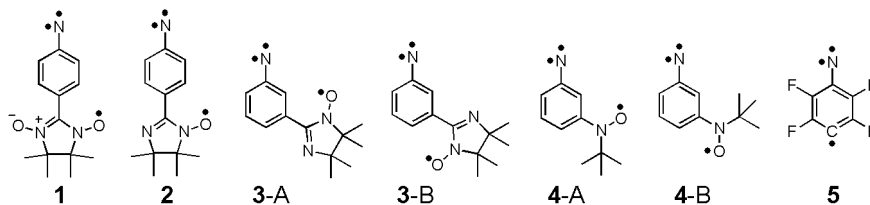


Figure 1. 計算対象とした分子。A, B はコンフォーマーを表わす。

【計算条件】 分子構造は、UB3LYP/6-31G*法により四重項状態について構造最適化を行った。**D**^{SS} テンソルは、McWeeny-Mizuno の式 (式 1) に ROHCTH407/EPR-II スピン密度を代入することで求めた。**D**^{SO} テンソルは、CASSCF/MRMP2 ハイブリッド法により、式 2-4 を用いて計算した。

$$D_{ij}^{SS} = \frac{\alpha^2}{4S(2S-1)} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} (\rho_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \rho_{\kappa\lambda}^{\alpha-\beta} - \rho_{\mu\lambda}^{\alpha-\beta} \rho_{\kappa\nu}^{\alpha-\beta}) \times \int \mu^*(r_1) \kappa^*(r_2) \left(\frac{r_{12}^2 \delta_{ij} - 3(r_{12})_i (r_{12})_j}{r_{12}^5} \right) \nu(r_1) \lambda(r_2) dr_1 dr_2 \quad (1)$$

$$D_{ij}^{SO} = \sum_{n,\sigma} C(\sigma) \frac{\langle \Psi_{0,S,M} | H_i^{SO} | \Psi_{n,S+\sigma,M} \rangle \langle \Psi_{n,S+\sigma,M} | H_j^{SO} | \Psi_{0,S,M} \rangle}{E_n - E_0} \quad (2)$$

$$H_i^{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_{p,A,r} \frac{Z_A}{r_{pA}^3} \mathbf{1}_{A,i}(p) \cdot \mathbf{s}_z(p) - \sum_{p,q,r} \frac{1}{r_{pq}^3} \mathbf{1}_i(p,q) \cdot (\mathbf{s}_z(p) + 2\mathbf{s}_z(q)) \right] \quad (3)$$

$$C(\sigma=+1) = -\frac{1}{2S+1}, \quad C(\sigma=0) = \frac{1}{S^2}, \quad C(\sigma=-1) = -\frac{1}{2S-1} \quad (4)$$

【結果と考察】 零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$) の計算値および実験値を Table 1 に示す。 D 値に対するスピン軌道項の寄与はおよそ 10–15%あり、定量計算を行う上でスピン軌道項は無視できない。 D^{SS+SO} 値は実験をよく再現し、最も誤差が大きい **1** でも 10%程度で

ある。 D^{SS} 値は、ナイトレン窒素上のスピン密度と良い相関があり、ナイトレン窒素上での一中心スピン–スピン相互作用が支配的である。これは、 \mathbf{D}^{SS} テンソルの Z 主軸がナイトレン部位の C–N 結合にほぼ平行となっていることとも矛盾しない。また、 π 型ラジカルを導入した **1–4** について、分子構造と \mathbf{D} テンソルの関係について知見を得るため、 \mathbf{D}^{SS} テンソルに対するフェニルナイトレン–ラジカル間二面角依存性を調べた。**1** の計算結果を Table 2 に示す。なお、**1** の最適化構造における二面角は 0.47° である。二面角が大きくなり、フェニルナイトレン–ラジカル間の π 共役が弱くなるにつれて、 D 値は大きく、 E の絶対値 ($E = (D_{XX} - D_{YY})/2$) は小さくなっていることが分かる。これは、 π 軌道間の重なりが小さくなるにつれて、ナイトレン部位からラジカル部位へのスピン密度の流れ出しが抑制され、結果としてナイトレン窒素の π 軌道上のスピン密度が増すからである。これらの結果は、ラジカル導入による \mathbf{D} テンソル変化が、**1–4** ではナイトレン–ラジカル間のスピン–スピン相互作用の変化よりも π 共役が広がったことによるスピン分布変化が重要であることを示している。

D^{SS+SO} 計算値は、 σ 型ラジカルを導入した **5** では実験に非常によく一致しているが、 π 型ラジカルを導入した **1–4** では実験値との一致は概して悪くなる。これは、スピン密度のみを用いる McWeeny–Mizuno の式では、 π 系に 2 個の不对電子が広く非局在化したときの電子スピン間相互作用を正しく表現できないことを示唆している。詳細は当日発表する。

【謝辞】 本研究は一部、新学術領域「量子サイバネティクス」(科研費)の支援によるものです。

Table 1. 零磁場分裂パラメータ D の計算値と実験値

Molecule	D^{SS}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	D^{SS+SO}/cm^{-1}	$ D(\text{Exptl.}) /\text{cm}^{-1}$
1	+0.2136	+0.0355	+0.2471	0.277 ^[7a–7c,8]
2	+0.2460	+0.0364	+0.2824	0.300 ^[7d]
3-A	+0.2985	+0.0409	+0.3394	0.336 ^[7d]
3-B	+0.3001	+0.0418	+0.3419	
4-A	+0.2743	+0.0348	+0.3075	0.336 ^[7b,7c]
4-B	+0.2875	+0.0332	+0.3223	
5	+0.2342	+0.0439	+0.2781	0.285 ^[9]

Table 2. 分子 **1** の \mathbf{D} テンソルに対する二面角依存性

ϕ/degree	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}
0.0	+0.2136	–0.0029
10.0	+0.2138	–0.0029
20.0	+0.2160	–0.0029
30.0	+0.2201	–0.0028
40.0	+0.2264	–0.0027
50.0	+0.2349	–0.0024
60.0	+0.2457	–0.0021
70.0	+0.2591	–0.0016
80.0	+0.2740	–0.0011
90.0	+0.2834	–0.0007

- [1] Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, 1972.
 [2] Havlas, Z.; K3yvala, M.; Michl, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 2335–2342.
 [3] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369–373.
 [4] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *ChemPhysChem*, in press.
 [5] Shoji, M. et al. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2708–2715.
 [6] Sinnecker, S.; Neese, F. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267–12275.
 [7] (a) Lahti, P. M.; Esat, B.; Walton, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5122–5123. (b) Lahti, P. M.; Esat, B.; Liao, Y.; Serwinski, P. R.; Lan, J.; Walton, R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1647–1652. (c) Serwinski, P. R.; Esat, B.; Lahti, P. M.; Liao, Y.; Walton, R.; Lan, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5247–5260. (d) Taylor, P.; Serwinski, P. R.; Lahti, P. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3693–3696.
 [8] Koto, T.; Sato, K.; Shiomi, D.; Lahti, P. M.; Toyota, K.; Takui, T. unpublished results; 古藤輝明・佐藤和信・塩見大輔・Lahti, P. M.・豊田和男・工位武治, 第 85 回日本化学会春季年会, 1G1-02 (2005).
 [9] Sander, W.; Grote, D.; Kossmann, S.; Neese, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4396–4403.