

(阪市大院理) ○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・鈴木修一・岡田恵次・北川勝浩・工位武治

【序論】 ニトロキシドは安定な中性ラジカルであり、分子磁性体構築におけるスピンサイトとして、また近年では NMR における動的核スピン分極や、分子内の電子スピンを量子ビットとして用いる分子スピン量子コンピュータの開発^[1]など、幅広く研究が行われている分子系である。一般にニトロキシドラジカルでは窒素および酸素原子上に大きなスピン密度を有するため、炭化水素ラジカルとは異なり大きなスピン軌道相互作用を示す。このことは、ニトロキシドラジカルの g_{iso} 値がおおよそ 2.006 程度と、自由電子の g 値よりも大きいことからわかる^[2]。一方で、ニトロキシドビラジカルの零磁場分裂テンソル (\mathbf{D} テンソル) の解析では、摂動二次の項であるスピン軌道項はしばしば無視され、摂動一次の項であるスピン-スピン双極子項のみが考慮される場合がほとんどであった。最近、我々は \mathbf{D} テンソルのスピン軌道項を精度よく計算する手法として、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提唱し^[3-5]、有機分子においてもスピン軌道項が無視できない場合が数多くあることを見出し

てきた。今回我々は Figure 1 に示すニトロキシドビラジカル **1-4** について \mathbf{D} テンソル計算を行ったので報告する。

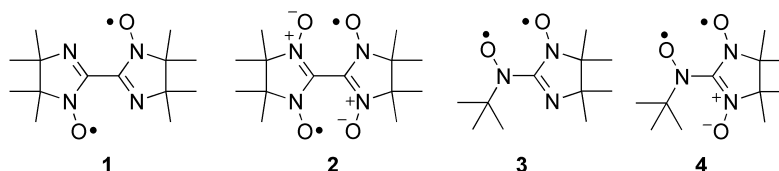


Figure 1. 計算対象としたニトロキシドビラジカル分子

【計算条件】 分子構造は U-BP86/6-31G*法により、三重項状態について構造最適化を行った。 \mathbf{D} テンソルのスピン軌道項 (\mathbf{D}^{SO} テンソル) 計算はハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を用い、基底関数は cc-pVDZ を用いた。スピン-スピン双極子項 (\mathbf{D}^{SS} テンソル) は McWeeny-Mizuno の式に RO-BP86/cc-pVDZ スピン密度を代入して求めた。また、スピン軌道項については、比較のために U-BP86/cc-pVDZ および U-B3LYP/cc-pVDZ レベルでの計算も行った (coupled-perturbed 法、Pederson-Khanna 法、QRO 法)。

【結果と考察】 零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$) および E ($E = (D_{xx} - D_{yy})/2$) の計算値および実験値を Table 1 に示す。なお、全ての分子で \mathbf{D}^{SS} テンソルと \mathbf{D}^{SO} テンソルの主軸は一致していないため、 D^{SS+SO} 値は D^{SS} 値と D^{SO} 値の単純な和にはならない。ラジカルサイトとしてニトロニルニトロキシドを含まない **1** および **3** では、 D の計算値は実験値を 10% 以下の誤差で再現している一方、ニトロニルニトロキシドを含む **2** および **4** では、 D^{SS+SO} 計算値は絶対値を過大評価する傾向があることが分かる。特に **4** では実測との一致が悪く、計算は E 値を一桁程度大きく見積もっている。**4** では、 \mathbf{D} テンソルに対するスピン軌道項の寄与は 15% 程度であることから、主なエラーはスピン-スピン双極子項に由来すると考えられる。これまでの研究から、McWeeny-Mizuno の式を用いる \mathbf{D}^{SS} テンソル計算では、不対電子が π 共役に非局在化した系で誤差が大きくなることが分かっており^[4,5]、ニトロニルニトロキシドの方がイミノニトロキシドよりも π 共役が広がっていることと矛盾しない。

Table 1. 零磁場分裂パラメータ D, E の計算値および実験値

Molecule	D^{SS} /cm ⁻¹	D^{SO} /cm ⁻¹	D^{SS+SO} /cm ⁻¹	$ D(\text{Exptl.}) $ /cm ⁻¹	E^{SS} /cm ⁻¹	E^{SO} /cm ⁻¹	E^{SS+SO} /cm ⁻¹	$ E(\text{Exptl.}) $ /cm ⁻¹
1	-0.0337	+0.0063	-0.0376	0.0394 ^[6]	-0.0003	+0.0005	+0.0026	0.0011 ^[6]
2	-0.0207	+0.0071	-0.0259	0.0201 ^[6]	-0.0001	-0.0030	-0.0030	0.0005 ^[6]
3	-0.0590	+0.0151	-0.0668	0.0639 ^[7]	-0.0089	+0.0005	-0.0037	0.0050 ^[7]
4	-0.0342	-0.0035	+0.0353	0.0250 ^[7]	-0.0102	-0.0006	-0.0110	0.0016 ^[7]

Table 2 には D^{SO} 値に対する各スピン多重度からの寄与をまとめた。興味深いことに、全ての分子で一重項からの寄与と三重項からの寄与が同程度の絶対値で、異なる絶対符号を持っており、それが打ち消しあっていることが分かる。こ

のことは、ニトロキシドビラジカルの \mathbf{D} テンソル計算において、異なるスピン多重度を等しい精度で記述することが非常に重要であることを示している。 \mathbf{D}^{SO} テンソルに大きな寄与をする励起状態は、ニトロキシド部位のローンペアから SOMO への励起であり、SOMO→SOMO スピン反転励起が支配的であったナイトレン化合物^[4,5]とは大きく異なった結果である。なお、**1** のみ一重項状態からの D^{SO} 値への寄与が負、三重項状態からの寄与が正となっているが、これは D^{SO}_{zz} 軸の向きが異なるためであり、2つのニトロキシドを結ぶ方向を Z 軸とするような共通の軸をとれば全ての分子で主値の符号は一致する。

また、ORCA プログラムを用いて DFT 法での \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を行った。結果は Table 3 に示す。なお、比較を容易にするため、 \mathbf{D}^{SS} テンソルは全ての分子で、RO-BP86/cc-pVDZ 計算値を用いている。Table 3 より、DFT 法では D^{SO} 値の絶対値も絶対符号もスピン軌道項計算に用いる手法に大きく依存しており、用いる交換相関汎関数によって D^{SO} 値の符号が反転する場合もある。このような傾向は、ニトロキシドビラジカルだけでなく、オリゴナイトレン系でも報告されている^[8]。3種の計算手法の中では、PK法を用いた場合に D^{SS+SO} 値は実験値に最もよい一致を示すが、我々のハイブリッド法とは定性的に異なる \mathbf{D}^{SO} テンソルを与えており、DFT 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を行う際は注意が必要である。

【参考文献】

- [1] (a) Sato, K. et al. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3739–3754. (2) Yoshino, T. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 449–453.
 [2] Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy for Organic Radicals*, Wiley VCH: 2001.
 [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* **2010**, *11*, 3146–3151.
 [5] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970–6980.
 [6] Ullman, E. F.; Boocock, D. G. B. *Chem. Commun.* **1969**, *20*, 1161–1162.
 [7] Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908–15910.
 [8] Misochko, E. Y.; Korchagin, D. V.; Bozhenko, K. V.; Chapyshev, S. V.; Aldoshin, S. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 064101.

Table 2. D^{SO} 値に対する各スピン多重度からの寄与

Molecule	$D(S-T)/\text{cm}^{-1}$	$D(T-T)/\text{cm}^{-1}$	$D(Q-T)/\text{cm}^{-1}$
1	-0.1849	+0.1811	+0.0061
2	+0.2144	-0.2141	+0.0068
3	+0.2997	-0.3059	+0.0054
4	+0.3192	-0.3083	+0.0028

Table 3. DFT 法により求めた零磁場分裂パラメータ

Molecule	Method	Functional	D^{SO}/cm^{-1}	D^{SS+SO}/cm^{-1}
1	CP	BP86	-0.0424	-0.0697
		B3LYP	-0.0505	-0.0797
	PK	BP86	+0.0045	-0.0292
		B3LYP	+0.0045	-0.0338
	QRO	BP86	+0.0518	-0.0344
		B3LYP	+0.0318	-0.0471
2	CP	BP86	+0.1121	+0.1223
		B3LYP	+0.1124	+0.1227
	PK	BP86	-0.0061	-0.0166
		B3LYP	-0.0158	+0.0254
	QRO	BP86	-0.1264	+0.1265
		B3LYP	+0.0868	-0.0145
3	CP	BP86	+0.1557	+0.1718
		B3LYP	+0.1795	+0.1956
	PK	BP86	-0.0107	-0.0636
		B3LYP	-0.0130	-0.0581
	QRO	BP86	-0.1938	+0.2274
		B3LYP	+0.1328	+0.1732
4	CP	BP86	+0.1474	+0.1499
		B3LYP	+0.1597	+0.1623
	PK	BP86	-0.0077	+0.0349
		B3LYP	+0.0208	+0.0511
	QRO	BP86	+0.1653	+0.1954
		B3LYP	+0.1179	+0.1472