

分子内及び分子間磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院理・豊田理研[†]) ○齋藤 徹, 伊藤 章, 渡部 智博, 北河 康隆,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆[†]

【序】結合の解離、一重項ジラジカル分子、化学反応における遷移状態、遷移金属錯体といった軌道が擬縮退した電子状態の記述は、単配置参照(singlereference, SR)理論では困難である。これは多配置(multireference; MR)性によるものであり、擬縮退問題と呼ばれている。この問題を解決するためSR, MR理論とも様々な計算手法が提案されており、結合の解離問題やジラジカル系への検証が行われている[1]。trimethylenemethane(TMM)やbenzyneといった有機ジラジカル分子のsinglet-triplet energy gap (S-T gap)については報告例が多い[2-4]。こうした分子内磁氣的相互作用と比べ、分子間磁氣的相互作用に関する検証例はほとんどない。そこで本研究では分子間磁氣的相互作用に着目する。

【計算】計算するのは nitroxide (H₂NO) dimer である。Fig. 1 のような2つの配向(1, 2)における有効交換積分(J)値の分子間距離依存性を調べた。計算手法として RHF-CCSD(T)、UHF-CCSD(T)、CR-CC(2,3)、MkCCSDを用いた。比較のために ULC- ω PBE、UM06 family (UM06L、UM06、UM06-2X、UM06-HF)等の UDFT 計算も行い、基底関数は cc-pVDZ を用いた。非制限計算(U)に関しては一重項状態のエネルギーを近似スピン射影 (AP) 法を用いて補正した。UHF-CCSD(T)に関しては(1)式により $\langle S^2 \rangle$ を近似的に求めたもの[5-7]を使用した。

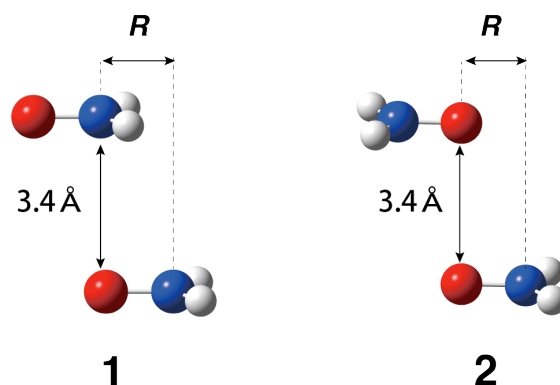


Fig. 1 計算したモデル 1, 2

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF-CCSD(T)}} \approx \frac{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{S}^2 | \Psi_{\text{UHF-CCSD(T)}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \Psi_{\text{UHF-CCSD(T)}} \rangle} \quad (1)$$

UDFT, RHF-CCSD(T), UHF-CCSD(T)は Gaussian 09, CR-CC(2,3)は GAMESS, MkCCSD は Psi3 を用いて計算を行った。

【結果・考察】 Table 1 の RHF-CCSD(T)の計算結果が MkCCSD と大きく異なるのは RHF 波動関数が一重項状態を正しく記述できないためである。CR-CC(2,3)は分子内磁氣的相互作用に関して従来の RHF-CCSD(T)を大きく改善すると報告されているが、分子間磁氣的相互作用については全く改善が見られないことが分かった。これは CR-CC(2,3)が中間的なジラジカル

性を持つ系には有効であるのに対し、完全なジラジカル状態には適用不可能であることを示している。一方、AP-UHF-CCSD(T)は分子内磁氣的相互作用と同様に MkCCSD の結果を良く再現しており[8, 9]、分子間磁氣的相互作用にも有用であることが分かった。尚、UDFT に関しては ULC- ω PBE は MkCCSD、AP-UHF-CCSD(T)に近い結果を与えたが、meta GGA である M06 family、特に UM06L、UM06 は grid error が大きく[10]、MkCCSD、AP-UHF-CCSD(T)と少し異なる挙動を示した。計算結果の詳細は当日発表する。

Table 1 Dependence on the intermolecular (R) distances^a of the magnetic coupling constant (J)^b for nitroxide dimer obtained by RHF-CCSD(T), CR-CC(2,3), AP-UHF-CCSD(T), and MkCCSD.

Model	Method	R										
		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
1	RHF-CCSD(T)	-226	-239	-281	-358	-477	-641	-842	-870	-846	-859	-903
	CR-CC(2,3)	1739	1741	1746	1763	1775	1774	1762	1744	1732	1732	1712
	AP-UHF-CCSD(T)	-87	-80	-63	-40	-17	0	9	10	6	0	-6
	MkCCSD	-98	-91	-72	-46	-21	-2	9	10	6	0	-5
2	RHF-CCSD(T)	-136	-143	-174	-234	-327	-454	-609	-778	-949	-791	-832
	CR-CC(2,3)	1748	1759	1791	1833	1875	1909	1931	1939	1918	1892	1869
	AP-UHF-CCSD(T)	-96	-90	-72	-49	-26	-8	2	6	5	2	-1
	MkCCSD	-110	-103	-84	-58	-32	-12	1	5	5	2	-1

^a In Å.

^b In cm^{-1} .

References

- [1] P. Carsky et al., Recent Progress in Coupled Cluster Methods, Springer, New York, 2010.
- [2] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys. 131, 114103 (2009).
- [3] X. Li, J. Paldus, Int. J. Quantum Chem. 109, 3305 (2009).
- [4] F. A. Evangelista et al., J. Chem. Phys. 127, 024102 (2007).
- [5] G. D. Purvis III et al., Czech. Chem. Commun. 53, 2203 (1988).
- [6] T. Saito et al., Mol. Phys. 108, 2533 (2010).
- [7] S. Nishihara et al., Mol. Phys. 108, 2559 (2010).
- [8] T. Saito et al., J. Phys. Chem. A 115, 5625 (2011).
- [9] T. Saito et al., Theor. Chem. Acc., in press.
- [10] W. E. Wheeler, K. N. Houk, J. Chem. Theory Comput. 6, 395 (2010).