

(<sup>1</sup>阪市大院理・<sup>2</sup>阪大院基礎工) ○杉崎研司<sup>1</sup>・豊田和男<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>1</sup>・北川勝浩<sup>2</sup>・  
工位武治<sup>1</sup>

**On the problems of the spin-density approximation for the calculations of the spin-spin dipolar term of zero-field splitting tensors**

(<sup>1</sup>Osaka City University, <sup>2</sup>Osaka University) Kenji Sugisaki,<sup>1</sup> Kazuo Toyota,<sup>1</sup> Kazunobu Sato,<sup>1</sup> Daisuke Shiomi,<sup>1</sup> Masahiro Kitagawa<sup>2</sup> and Takeji Takui<sup>1</sup>

【序】スピン多重度が三重項以上の分子系で観測される零磁場分裂は、スピンハミルトニアンにおいて二階のテンソル量  $\mathbf{D}$  で表される。 $\mathbf{D}$  テンソルの第一原理計算は、開設系分子の電子スピン構造を理解し新しい分子機能を開拓する上で重要であり、近年国内外で活発に研究が行われており、非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動論による取り扱いが主流である<sup>[1-7]</sup>。

一般に、軽元素から構成される有機分子では、摂動一次の項であるスピン-スピン双極子項が  $\mathbf{D}$  テンソルに主に寄与する。これまで、 $\mathbf{D}$  テンソルのスピン-スピン双極子項(以下  $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルと書く)の計算には、計算コストの観点から、DFT 法で求めたスピン密度を下に示す式(4)に代入して計算する手法<sup>[1-4]</sup>が主に用いられてきたが、この手法で得られる  $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルは現実系のものではなく、相互作用のない参照系のものであり、電子間の相互作用を無視したことによる影響が  $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルには現れる。例えば、(i) 不對電子が局在化した三重項種では、U-DFT よりも RO-DFT の方が実験値とよい一致を示す<sup>[2,4]</sup>。但し、これは RO-DFT によるスピン密度の見積りの不正確さと、相互作用を無視した近似によるエラーの相殺の結果である。(ii) 2 個の不對電子が非局在化した三重項種では  $\mathbf{D}^{SS}$  値を半分程度に過小評価する<sup>[2,3]</sup>。(iii) アリルナイトレン系では、芳香環サイズが大きくなるにつれて計算誤差が大きくなり、交換相関汎関数依存性が強くなる<sup>[4]</sup>。(iv)  $p$ -フェニレンジナイトレンのようなキノイド型ジナイトレンでは、 $\pi$ 電子の一重項ジラジカル性を表現できないため、実測よりも 1-2 桁小さな  $\mathbf{D}^{SS}$  値を与える<sup>[5]</sup>ことなどがこれまで明らかになっている。そもそも、この手法の一番の問題点は、実験値と大きく異なる計算値が得られたときに、そのエラーが相互作用を無視したことによるのか、電子構造の記述の不確かさに起因するのかが分からない点にある。今回、我々は DFT 法では正しく  $\mathbf{D}^{SS}$  値を再現しないと報告されている<sup>[1,2]</sup>環状カルベン化合物について、種々の方法で  $\mathbf{D}$  テンソル計算を行い、そのエラーの起源について考察を行ったので報告する。

【理論】 $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルは、任意の波動関数を用いて以下の式で計算できる。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_{n,S,M_S=S} \left| \sum_{p<q} \frac{r_{pq}^2 \delta_{ab} - 3(r_{pq})_a (r_{pq})_b}{r_{pq}^5} (2s_{pz} s_{qz} - s_{px} s_{qx} - s_{py} s_{qy}) \right| \Psi_{n,S,M_S=S} \right\rangle \quad (1)$$

第二量子化を行い、スピンについて和をとると式(2)が得られる。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{2S(2S-1)} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int p(\mathbf{r}_1) q(\mathbf{r}_2) \frac{r_{12}^2 \delta_{ab} - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} r(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

ここで  $\Gamma^{SS}$  は式(3)で定義されるスピン-スピнкаップリング密度行列である。

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{n,S,M_S=S} \left| \left( a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta} \right) \right| \Psi_{n,S,M_S=S} \right\rangle \quad (3)$$

Hartree-Fock 法のように、波動関数が単一行列式で表現される場合には、スピン密度  $\rho^{\alpha\beta}$  から  $\Gamma^{SS}$  を構築

することができ、式(4)が得られる。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{2S(2S-1)} \sum_{pqrs} (\rho_{pr}^{\alpha-\beta} \rho_{qs}^{\alpha-\beta} - \rho_{ps}^{\alpha-\beta} \rho_{qr}^{\alpha-\beta}) \int p(\mathbf{r}_1) q(\mathbf{r}_2) \frac{r_{12}^2 \delta_{ab} - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} r(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4)$$

【計算】 計算対象とした分子は、Figure 1 に示す三重項環状カルベン **1** および **2** である。分子構造は、UB3LYP/6-31G\*法により構造最適化を行った。 $\mathbf{D}$  テンソルの摂動二次の項であるスピン軌道項( $\mathbf{D}^{SO}$  テンソル)計算には、以前我々が提案したハイブリッド CASSCF/MRMP2 法<sup>[6]</sup>を用いた。 $\mathbf{D}^{SS}$  テンソル計算には、(2)式を用いた、電子間相互作用を考慮した計算では CASSCF 法を、一方(4)式を用いた、電子間相互作用を無視した計算では、UB3LYP, ROB3LYP, CASSCF, SAC-CI SDT-R 法を用いた。CASSCF の活性空間は、(10e,9o)である。全ての  $\mathbf{D}$  テンソル計算は、cc-pVDZ 基底関数を用いて行った。

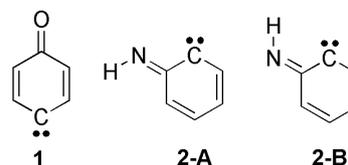


Figure 1. 計算対象とした分子

【結果と考察】 Table 1 に、**1** および **2** の零磁場分裂パラメータ  $D$  ( $D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$ ) 計算結果を示す。 $D^{SO}$  値は実験値の 2-5% 程度であり、スピン-スピン双極子項が支配的である。ROB3LYP 法は以前の報告<sup>[1,2]</sup>と同様、 $D^{SS}$  値を過小評価する。UB3LYP 法はカルベン・ナイトレンの  $D^{SS}$  値を大きく見積もる傾向があり<sup>[2,4]</sup>、**1**、**2** でも  $D^{SS}$  値は過大評価している。特に **2** では実測の 2 倍程度の大きな  $D^{SS}$  値を与えているが、これは後述するように、スピン密度を用い、不對電子間の相互作用を無視した近似の影響が大きい。

三重項カルベンでは、CASSCF 法の  $\Gamma^{SS}$  を用いて計算した  $D^{SS}$  値は実測より過大評価する傾向があることが知られており<sup>[7]</sup>、動的電子相関の欠如が原因であると考えられている。今回の系でも CASSCF 法の  $\Gamma^{SS}$  から求めた  $D^{SS}$  値は実験値より 30% 程度過大評価している。**1** では、CASSCF のスピン密度を用いた計算と  $\Gamma^{SS}$  を用いた計算の  $D^{SS}$  値の差が小さいことから、相互作用を無視した影響は比較的小さく、電子構造の記述の不正確さが主なエラーの原因であると推定される。一方、**2** ではスピン密度ではなく  $\Gamma^{SS}$  を用いることで、 $D^{SS}$  値が大きく改善されていることから、不對電子間の相互作用が  $D^{SS}$  値に重要な役割を果たしていることが分かる。

SAC-CI 法のスピン密度を用いた計算は、 $D^{SS}$  値を過大評価する傾向があるが、CASSCF 法および UB3LYP 法のスピン密度を用いた計算値よりも実験値に近い。SAC-CI 法での  $\mathbf{D}^{SS}$  テンソル計算において、(2)式を用いて相互作用を考慮する効果が CASSCF 法と同様に働くならば、SAC-CI 法で  $\Gamma^{SS}$  を用いて  $\mathbf{D}^{SS}$  テンソルを計算すれば、実験値によい一致を示すことが期待される。

Table 1. **1** および **2** の零磁場分裂パラメータ  $D$  の計算値および実験値

Molecule	$D^{SS}/\text{cm}^{-1}$					$D^{SO}$ / $\text{cm}^{-1}$	$ D(\text{Exptl.}) $ / $\text{cm}^{-1}$
	ROB3LYP	UB3LYP	SAC-CI	CASSCF( $\rho^{\alpha-\beta}$ )	CASSCF( $\Gamma^{SS}$ )		
<b>1</b>	+0.2252	+0.4248	+0.3742	+0.4464	+0.4042	+0.0058	0.3179 <sup>[8]</sup>
<b>2-A</b>	+0.0790	+0.3518	+0.2722	+0.3211	+0.2294	+0.0088	0.1704 <sup>[9]</sup>
<b>2-B</b>	+0.0848	+0.3487	+0.2602	+0.3216	+0.2325	+0.0063	

【参考文献】 [1] Shoji, M. et al. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2708–2715. [2] Sinnecker, S.; Neese, F. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267–12275. [3] Suzuki, S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3193–3197. [4] Sugisaki, K. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970–6980. [5] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 15 回理論化学討論会, 1C3b (2012). [6] Sugisaki, K. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369–373. [7] Havlas, Z.; Downing, J. W.; Michl, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5681–5692. [8] Wasserman, E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4203–4204. [9] Murai, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1421–1422.