

電子相関を考慮した ESR 微細構造テンソルの非経験的計算

(阪市大院理) 豊田和男、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

【序】三重項以上 ($S \geq 1$) のスピン多重度を持つ系においては、分子の対称性によっては零磁場下でもスピン磁気量子数 M_S の異なる副準位間のエネルギー分裂が ESR などによって観測される場合がある。この分裂は主に電子スピンの磁気双極子間の相互作用およびスピン-軌道相互作用に由来し、2 階のテンソル \mathbf{D} によって特徴付けられる。このテンソル \mathbf{D} は高スピン系の分子構造および電子構造を直接的に反映するため、実験的にも理論的にも多大な興味を持たれる量であるにも関わらず、これまでその理論計算、特に非経験的な計算は非常に限られた範囲でしか行われてこなかった。有機分子の \mathbf{D} において支配的であると考えられるスピン-スピン双極子相互作用の計算は 1960 年代初めから報告があるものの、CASSCF および CI[1]、VB[2]、CASSCF、RASSCF および ROHF[3] などによる計算が複数のグループにより発表されるなど活発な研究がなされるようになったのは比較的最近である。我々は実験、理論の両面から高スピン系に関する研究を行ってきており、半経験的および非経験的な \mathbf{D} の理論、特に数十原子程度の比較的大きな分子系に適用可能な方法論の開発を目指して取り組んできた。これまでに一電子励起 CI 法および非制限 Hartree-Fock (UHF) 法について結果を報告してきたが、実験値との隔たりが非常に大きく[4]、実用に耐えうる精度を得るには電子相関の効果が必須であると考えられる。今回我々は UHF 分子軌道を用いた Møller-Plesset 二次摂動論 (UMP2) への理論の拡張を行い、カルベンなどの代表的な高スピン有機分子に適用した結果、UHF からの大幅な改善が得られたので報告する。非経験的な電子相関理論としての MP2 は最も計算量の少ないもののひとつであり、 \mathbf{D} の計算に利用することができれば高スピン化学における有用性は非常に高いと考えている。

【理論】スピンハミルトニアンにおいて零磁場分裂は、系の全スピン S および実測されるテンソル \mathbf{D} を用いて項 $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ で記述される。有機分子などのスピン-軌道相互作用が十分小さい系の \mathbf{D} においてはスピン-スピン双極子相互作用

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{j < k} \left[\frac{\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k}{r_{jk}^3} - \frac{(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right], \quad (1)$$

がその主要な起源であり、対応する理論的 \mathbf{D} は二電子演算子

$$\hat{D}_{ab} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \sum_{j < k} \frac{r_{jk}^2 \delta_{ab} - 3(r_{jk})_a (r_{jk})_b}{r_{jk}^5} (2s_{jz}s_{kz} - s_{jx}s_{kx} - s_{jy}s_{ky}), \quad (2)$$

の期待値

$$D_{ab} = \langle nSS | \hat{D}_{ab} | nSS \rangle, \quad (3)$$

で与えられる[5]。ここで a, b は直交座標成分をあらわし、波動関数は $M_S = S$ に対するものである。計算は二次密度行列のスピン軌道表示および演算子の空間部分に対応する二電子積分を用いて行う。この積分は電子間反発積分の解析的二次微分を用いて計算することができる。多配置 SCF 法などエネルギーの最小化によって MO が決定される理論の場合には式(3)を用いることは自然である。今回、理論を MP2 法に適用するために解析的エネルギー勾配法を用いて \mathbf{D} テンソルの各成分をエネルギー関数の一次微分係数

$$\hat{H}_\chi = \hat{H}_0 + \chi \hat{D}_{ab}, \quad D_{ab} = \left(\frac{\partial E_\chi}{\partial \chi} \right)_{\chi=0}, \quad (4)$$

として計算した。演算子が二体のみであるため、MP2 エネルギー勾配は核座標微分と類似だが一電子積分微分および重なり積分微分を欠いた式で計算される。

【結果】Methylene (CH₂) について $D = (3/2)D_{zz}$ および $E = (1/2)(D_{xx} - D_{yy})$ を計算した結果を Table 1 に示す。この計算にはスピン-軌道相互作用の効果は含まれていない。分子構造は UB3LYP/6-31G(d) で最適化した。MP2 においては内殻を含むすべての軌道を考慮した。UHF の水準では D は 30% 近く過大に評価され、基底関数に対する依存性も不自然である。MP2 では基底関数を改善すると D の計算値は一貫して値が小さくなり、実験値との差が縮小する。これは、MP2 ではより diffuse な軌道への励起配置によって不対電子間の平均距離が大きくなるためと考えられる。Table 1 の最良の条件では、 D の計算値は実験値 0.7567cm^{-1} [6] の 102% である。 E の計算値は、MP2 によって実験との一致が改善されたとは言い難く、今後の検討課題である。他の有機分子の結果など、詳細は当日報告する。

Table 1. D and E parameters for methylene calculated by UHF and UMP2

Basis set	UHF		UMP2(full)	
	D/cm^{-1}	$ E /\text{cm}^{-1}$	D/cm^{-1}	$ E /\text{cm}^{-1}$
3-21G	0.9473	0.0795	0.8204	0.0831
6-31G	0.9537	0.0884	0.8197	0.0821
6-31+G	0.9270	0.0853	0.7875	0.0784
6-31++G	0.9268	0.0852	0.7873	0.0784
6-31G(d,p)	0.9894	0.0858	0.8187	0.0802
6-31++G(d,p)	0.9602	0.0820	0.7833	0.0756
6-31++G(2df,2pd)	0.9698	0.0781	0.7750	0.0733
6-311G	0.9501	0.0876	0.8058	0.0815
6-311G(d,p)	0.9843	0.0807	0.8003	0.0751
6-311++G(d,p)	0.9714	0.0794	0.7828	0.0733
6-311++G(2df,2pd)	0.9773	0.0782	0.7744	0.0726
Huzinaga-Dunning DZ	0.9512	0.0857	0.8090	0.0780
Huzinaga-Dunning DZP	0.9898	0.0861	0.8153	0.0790
Chipman DZP+diffuse	0.9870	0.0795	0.7888	0.0721
EPR-II	0.9823	0.0782	0.7978	0.0709
EPR-III	0.9758	0.0784	0.7759	0.0728
cc-pVDZ	0.9809	0.0794	0.8029	0.0736
aug-cc-pVDZ	0.9680	0.0761	0.7794	0.0699
cc-pVTZ	0.9797	0.0783	0.7825	0.0735
aug-cc-pVTZ	0.9759	0.0777	0.7746	0.0724
exp.			0.7567	0.0461

【参考文献】

- [1] Z. Havlas, J. W. Downing, J. Michl, *J. Phys. Chem.* (1998), A102, 5681-5692.
- [2] B. Bomfleur, J. Voitländer, M. Sironi, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, (2001) 114, 1505-1509.
- [3] O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev, H. Ågren, K. Ruud, *Chem. Phys.* (2002), 279(2-3), 133-142.; O. Loboda, B. Minaev, O. Vahtras, B. Schimmelpfennig, H. Ågren, K. Ruud, D. Jonsson, *Chem. Phys.* (2003), 286(1), 127-137
- [4] 豊田, 佐藤, 塩見, 工位 分子構造総合討論 2003 3Bp04; 豊田, 佐藤, 塩見, 工位 第9回理論化学討論会 3A2b.
- [5] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, 1978.
- [6] J. Nolte, F. Temps, H. Gg. Wagner, M. Wolf, *J. Phys. Chem.* (1994) 100, 8706-8712.