

有機高スピン分子系の零磁場分裂定数の非経験的計算

(阪市大院理) 豊田和男, 森展之, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治

【序】非相対論的なシュレーディンガー方程式の解はスピン量子数 S に対して $2S+1$ 重に縮退している。

$$H_0 |\Psi_{SM}\rangle = E |\Psi_{SM}\rangle, \quad M = -S, \dots, S \quad (1.1)$$

スピン 3 重項以上の系では, この縮退は分子構造の対称性によっては電子スピン間の異方的な相互作用によって解ける場合があり, ESR スペクトルの微細構造として観測されうる. この分裂は零磁場分裂 (zfs) と呼ばれ, スピンハミルトニアン

$$H_{SS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = \sum_t \sum_u^{xyz} D_{tu} S_t S_u \quad (1.2)$$

で記述される. テンソル \mathbf{D} の対角和は常にゼロ ($D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0$) であり, 対角化された表現では定数 D および E で指定される.

$$D_{xx} = -\frac{D}{3} + E, \quad D_{yy} = -\frac{D}{3} - E, \quad D_{zz} = \frac{2D}{3} \quad (1.3)$$

有機分子の zfs 定数を分子軌道法に基づいて説明しようとする試みは 1960 年代にはすでに例があり, その後もやや散発的ではあるが CISD 法などによる計算が報告されている. 最近 10 年間では CASSCF 計算が主流であり, カルベンの 3 重項基底状態やベンゼンの励起 3 重項状態の zfs について実験と比較的よく一致した結果が得られている.¹ しかし, 一般に利用可能な ab initio 計算ソフトウェアパッケージでは zfs 定数を計算することができず, 経験的あるいは半経験的手法に頼って実験データを解釈せざるを得ない現状が示すように, 超微細結合定数や g -テンソルなどの他のスピンハミルトニアンパラメータに比べて zfs 定数の計算は最も進んでいない分野である. このことは有機ラジカルを含む高スピン分子の化学および磁気化学において大きな不利益となっている. CASSCF 計算には分子サイズに関する限界があるため, 我々は数十原子程度の比較的大きな系にも適用可能な方法論を zfs 定数の計算に展開することを目指した研究およびプログラム開発を行ってきた. 最近では UHF 分子軌道に基づく MP2 水準での zfs を実装し, 高スピン有機分子について実際に計算を行っている. 今回はそれらの計算の方法および結果について発表する.

【理論】zfs の起源となる相互作用は電子スピン-スピン双極子相互作用

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{i < j} \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (1.4)$$

およびスピン-軌道相互作用 H_{SO} である. 純粋な有機化合物では一般に H_{SO} の寄与は相対的に小さく, H_{SS} の寄与が支配的である. これらを摂動と考え, $2S+1$ 次元の有効ハミルトニアン行列とスピンハミルトニアン行列が一致するという要請

$$\langle \Psi_{SM'} | H_{eff} | \Psi_{SM} \rangle = \langle SM' | H_{SS} | SM \rangle, \quad \begin{matrix} M = -S, \dots, S \\ M' = -S, \dots, S \end{matrix} \quad (1.5)$$

からテンソル \mathbf{D} を決定できる。 H_{SO} はスピンについて線形なので、摂動の 2 次で現れる。 Harriman は \mathbf{D} への 1 次の寄与として次の表現を導出している。²

$$D_{tu}^{SS} = \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \langle \Psi_{SS} | \sum_{j < k} \left(\frac{\delta_{tu}}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{jk})_t(\mathbf{r}_{jk})_u}{r_{jk}^5} \right) (2s_{jz}s_{kz} - s_{jx}s_{kx} - s_{jy}s_{ky}) | \Psi_{SS} \rangle \quad (1.6)$$

右辺はスピン固有関数に対する期待値であり、厳密にはそのままスピン非制限型の理論に適用してよいとはいえないが、波動関数がスピン固有関数に近いとみなせる場合にはこれを近似として受け入れるとすると、密度行列からテンソルの各成分を計算可能である。 今回の MP2 計算においては右辺の演算子を摂動とするエネルギー 1 次微分形式から導かれる有効密度行列を用いた。 演算子の空間部分についての 2 電子積分はクーロン反発積分の 2 次微分から計算した。

【結果】以下の計算においては H_{SS} のみを考慮し、UB3LYP/6-31G* の最適化構造を用いている。

Table 1 に coronene dication の 3 重項基底状態についての D 値を示す。 対称性により $E = 0$ である。 この分子では H_{SO} の効果は非常に小さいと予想される。 UHF におけるスピン 2 乗期待値は 2.0163 であり、高いスピン多重項の混入による影響は大きくない。 UHF では D 値を大幅に過小評価されるが、MP2 水準で電子相関を考慮することによって、やや過大 (120%) であるものの実験値との一致には大きな改善が見られた。 Coronene はすべての π 軌道を CASSCF 計算で扱うことが困難な大きさの分子であり、こうした系について zfs 定数のある程度の定量性をもって計算できることには意義がある。

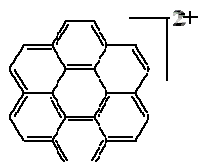


Table 1. Calculated D parameter for coronene dication (D_{3h})

Method	Basis set	$ D /\text{cm}^{-1}$
UHF	cc-pVDZ	0.0159
UMP2	cc-pVDZ	0.0707
Experimental ³	-	0.0591

Table 2 に hexachlorobenzene dication の 3 重項基底状態についての D 値を示す。 対称性により $E = 0$ である。 UHF におけるスピン 2 乗期待値は 2.0776 であり、coronene dication と比べると 2 からのずれは大きい。 UHF では D 値は実験値の半分程度で、MP2 の水準では実験値の 77% である。 塩素を含んでいるため、実験値には H_{SO} がある程度は寄与していると考えられる。

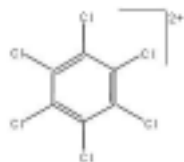


Table 2. Calculated D parameter for CCl_6 dication (D_{6h})

Method	Basis set	$ D /\text{cm}^{-1}$
UHF	Huzinaga-Dunning DZP	0.0559
UMP2	Huzinaga-Dunning DZP	0.0777
Experimental ⁴	-	0.1012

これら以外の分子への応用などの詳細については当日発表する予定である。

【参考文献】

1. Z. Havlas, J. W. Downing, J. Michl, *J. Phys. Chem., A* 102, 5681 (1998); O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev, H. Ågren, K. Ruud, *Chem. Phys.* 279, 133 (2002)
2. J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York (1978)
3. P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2322 (1991).
4. E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1965 (1974).