

多配置参照密度汎関数法による有機ラジカル系の理論的研究

(阪大院理¹, JST-CREST², NEC 基礎環境研³)○ 中田一人¹, 鵜飼健史¹, 山中秀介^{1,2}, 高田俊和^{2,3}久保孝史¹, 森田靖¹, 山口兆^{1,2}

【序】

多くの有機ラジカル系では、ラジカル源となる活性電子は分子あたり 1~数個であり、他の電子はいわば背景としてそれら活性電子に対し平均場として影響を与えるという描像が可能である。この描像から、(i)活性電子とそれが占める軌道のみあらわな多体波動関数展開で記述し、(ii)他の電子からの相関は密度汎関数理論の相関ポテンシャルでカバーする多配置密度汎関数(MR-DFT)法が有効である事が期待される。本研究では、フェナレニルラジカル二量体等を MR-DFT 法の一つである CASCI-DFT 法で取り扱い、その磁性発現機構を (i),(ii)の二通りの相関効果の観点から議論していく。

【分子】

有機ラジカルの中でも、中性ラジカルとして比較的安定なフェナレニルラジカル系の中では、tri-tert-ブチルフェナレニルラジカルの X 線構造解析が行われており[1]、二つのラジカルが互い違いに面した二量体を構成していることが分かっている(図-a)。それを単純化したモデル分子となるフェナレニルラジカル二量体(図-b)、また同様に X 線構造解析が行われている π 方向に共役系で繋がれた、IDPL(図-c)と TDPL(図-d)についても計算を行った。[2]

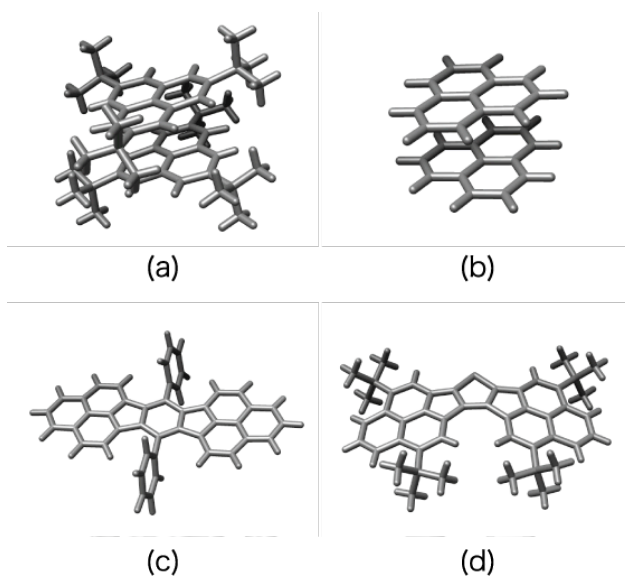


図 フェナレニルラジカル二量体

【手法】

量子化学計算手法としては主に波動関数理論(WFT)と密度汎関数理論(DFT)の 2 種類の方法がある。前者は電子状態を多体波動関数展開で記述した手法で、電子相関は多体問題によって取り扱われる。よって電子数が増えるに従ってその計算コストが跳ね上がるため、大きな分子系や精密計算には適応できない。後者はエネルギーを密度の汎関数として記述し、変分法によって最小解を求める手法で、電子相関は準局所的相関汎関数とそのポテンシャルによって効率よく取り扱うことができる。

ポピュラーな波動関数理論の手法として、完全活性空間配置間相互作用法(CASCI)があり、決められた電子と軌道のみ励起に関する相関を取り扱うことができる。このような電子相関は静的電子相関と呼ばれる。そこで CASCI で取り扱えない活性空間の外の励起に関する電子相関(動的電子相関)は密度汎関数理論によって補うことで、より正確な電子相関を計算できると考えられる。[3]

ビラジカルは主な活性電子が2つであり、活性空間が最小 2 電子 2 軌道となる。つまり、大きな分子系の計算においてもこの完全活性空間密度汎関数法(CASCI-DFT)を使うことで電子相関をうまく取り扱うことができる。

また、ハイブリッド密度汎関数法による計算も行った。[4]スピン対称性を満たした CASCI-DFT と違い、対称性の破れた解が得られるため、スピン射影近似により補正を行った。[5]

【結果と考察】

相対エネルギーから有効交換積分 J を求め、磁氣的相互作用を見積った。(a)、(b)、(d)の分子については CASCI[-DFT]の結果がハイブリッド密度汎関数法よりも過剰に反強磁性を示した。

手法	(a)	(b)	(c)	(d)
UB2LYP	-1362	-1413	-1516	-2327
CASCI	-2274	-2068	-791	-4020
CASCI-DFT	-2253	-2032	-771	-3833
Exp.	-1318	—	-752	-209

表 有効交換積分値 $J[\text{cm}^{-1}]$

CASCI-DFT はほんの少しだけ CASCI の過剰見積もりを改善している。また、

ハイブリッド密度汎関数法では非常に実験値に近い結果を出している。逆に(c)に関しては反強磁性がハイブリッド密度汎関数法より CASCI-DFT の方が実験値に近い結果となっている。(表)

今のところ、大きな分子系の CASCI-DFT 計算は基底状態の安定化が優先されるため、相対エネルギーに関する改善があまりみられない。よって励起状態に対してさらに有効な汎関数や多体問題の取り込みが必要と考えられる。

[1] S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, and K. Nakasuji *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2530 (2006)

[2] T. Kubo, M. Sakamoto, M. Akabane, Y. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Akita, K. Inoue, T. Takui, K. Nakasuji *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 6474 (2004); T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 6564 (2005)

[3] B. Miehlich, H. Stoll, and A. Savin *Mol. Phys.* **91** 527 (1997); J. Gräfenstein, D. Cremer *Mol. Phys.* **103**, 279 (2005); R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi *Int. J. Quantum Chem.* **96** 463 (2004); S. Yamanaka, K. Nakata, T. Takada, K. Kusakabe, J. M. Ugalde, K. Yamaguchi *Chem. Lett.* **35** 242 (2006)

[4] Y. Takano, T. Taniguchi, H. Isobe, T. Kubo, Y. Morita, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui and K. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11122 (2002)

[5] Y. Takano, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi *Chem. Phys. Lett.* **301** 309 (1999)