

## 多核遷移金属錯体のための QM/QM'法の開発

(阪大院理) ○北河康隆・齋藤徹・片岡祐介・中西康之・川上貴資・  
山中秀介・奥村光隆

**【序】** 現在、ユニークな構造および物性を有する様々な多核遷移金属錯体が報告されている。このような錯体群は、その物性発現メカニズムの解明という自然科学的興味のみならず、デバイス開発の観点からも盛んに研究されている。これらの研究には、量子挙動の解明など量子化学／理論化学に課せられた課題も多い。しかしながら多核金属錯体の量子化学計算では、擬縮退したバレンス軌道の静的電子相関効果を取り入れなければならない。当研究グループでは、従来の CAS 法等に代わる手法として AP 法を開発して来た。AP 法は、少ない計算機コストで静的電子相関効果を取り入れることができるので、多核遷移金属錯体など巨大擬縮退系には有利な手法である。しかしながら、高スピン状態 (HS) および低スピン BS 状態 (BS LS) という2つの解が必要であること、さらに HS 状態を用いるため、(特に巨大な $\pi$ 電子共役を含む系の場合) その結果に過剰なスピン分極効果などが含まれる場合があること、などの問題が生じる。そこで、本研究ではこれを解決するための一つの試みとして、スピン制限 (Spin-restricted) 法と AP 法あるいは BS 法との組み合わせを行った。具体的には ONIOM 法を参考にして、2つの QM 法すなわち、spin-restricted (R) 法と spin-unrestricted (U) 法を組み合わせさせた QM/QM'法を実行した。

**【理論】** ONIOM 法では、エネルギーは以下のように求められる。

$$E_{ONIOM} = E_{low}^{large} - E_{low}^{small} + E_{high}^{small} \quad (1)$$

ここで、low および high は手法の精度、そして large、small は layer のサイズである。本研究では、このアイデアを spin symmetry にそのまま適用し、  
図 1 に示したように2つのレイヤーで AP (or

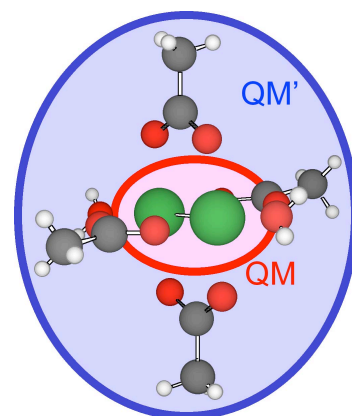


図 1  
QM/QM'法の概念図。QM 部分は U 法に QM'部分は R 法に対応する。

U)DFT 法と (QM 部分) R (or RO)DFT 法 (QM'部分) とをつなぐことを試みた。

$$E_{QM/QM'} = E_{RDFT}^{QM'} - E_{RDFT}^{QM} + E_{AP \text{ or } UDFT}^{QM} \quad (2)$$

図に示したように、QM (U 法) の部分には、静的電子相関が強い部分、QM' (R 法) の部分には、閉殻で記述できる配位子などを含めた。

### 【結果・考察】

上述の方法を、図 1 に示した  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  錯体へと適用した。この錯体は中心部に、形式上は 4 重結合をもつ Cr(II)のダイマーを有する。しかし、非常に強い静的電子相関効果により、BS 法では、ほぼ局在した  $s=4/2$  の 2 つの局在イオン (スピンサイト) として記述される。本研究では、上述の手法を用い、2 つのイオン間の磁氣的相互作用を求めた。磁氣的相互作用の計算には HS と LS のエネルギーが必要であるが、QM/QM'法のエネルギーを以下のように定義した。

$$E_{QM/QM'}(LS) = E_{RDFT}^{QM'} - E_{RDFT}^{QM} + E_{UDFT}^{QM} \quad (3)$$

$$E_{QM/QM'}(HS) = E_{RODFT}^{QM'} - E_{RODFT}^{QM} + E_{RODFT}^{QM} \quad (4)$$

この定義より、X 線構造解析の座標を仮定し計算したエネルギーを表 1 にまとめた。これらの値を山口の式

$$J = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{LS}} \quad (5)$$

に代入して、 $J$  値を算出すると、 $J(\text{Full QM})=-520\text{cm}^{-1}$ 、 $J(\text{QM/QM}')=-609\text{cm}^{-1}$  となった。このことから、QM/QM'法は有効な近似となる可能性があることがわかった。当日は、QM 領域の大きさに関してや、QM/QM'法に基づいた構造最適化についても述べる。

表 1  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  の計算されたエネルギー /a.u.

Method	QM'		QM	
	HS	LS	HS	LS
R (or RO) BH&HLYP	-3153.954726 (20.0000)	-3153.752919 (0.0000)	-2085.32517 (20.0000)	-2085.100580 (0.0000)
UBH&HLYP	-3153.958214 (20.0122)	-3153.996774 (3.7500)	-2085.66652 (20.0003)	-2085.688471 (3.8755)

$\langle S^2 \rangle$  values are in parentheses