

近似スピン射影法とスピン制限法の併用による 2核錯体の構造最適化

(阪大院理)○北河康隆・斎藤徹・片岡祐介・安田奈都美・畑ヶ宇宙・
川上貴資・山中秀介・奥村光隆

【序】多核遷移金属錯体は、d 電子の強い電子間相互作用から局在スピンが出現する場合が多く、また様々な興味深い物性が実験研究より報告されている。 α と β 電子に異なる軌道を与える Broken-Symmetry (BS) 法と密度汎関数 (DFT) 法とを併用した BS-DFT 法は巨大な多核錯体へと適用可能であるが、高スピン状態が低スピン状態に混入するスピン混入誤差が生じる。当研究グループでは、補正法として AP 法を開発して来た[1]。AP 法は、エネルギーやその微分成分からスピン混入誤差を除き、構造最適化やスピン多重度間のエネルギー差を少ない計算機コストで見積も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 (HS) 状態および低スピン BS (BS LS) 状態という2つの解が必要であることなどから、さらに巨大な錯体を計算するには、もう一段階の近似が有効と考えられる。我々は、この問題の解決策として、ONIOM 法を利用した、スピン制限 (R) 法と AP 法との2階層 QM/QM' 計算 (AP/R 法) を提案してきたが、本研究では、この AP/R 法を比較的大きな Cr₂核錯体へと適用し、構造最適化を実行した。

【理論】ONIOM 法では、エネルギーは以下のように求められる。

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

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、2つのレイヤーで AP-DFT 法と R-DFT 法とをつなぐことを試みた。

$$E_{\text{AP/R}} = E_{\text{R-DFT}}^{\text{large}} - E_{\text{R-DFT}}^{\text{small}} + E_{\text{AP-DFT}}^{\text{small}} \quad (2)$$

【結果・考察】

上述の方法を、図 1 に示した Cr₂(O₂C(CHMe₂)₃)₄ 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、上述のエネルギーの定義からエネルギー勾配を見積もり、2つの Cr イオンの座標を構造最適化した。汎関数は B3LYP を使用した。最適化された構造を表1に示した。実験値に対して、R 法では静的電子相関が考慮されておらず Cr 間距離を過小評価する。一方、HS 状態(9重項:S=4)では結合次数が 0 になることから、Cr 間距離は非常に長くなる。BS 法ではこの HS 状態の混入によるスピン混入誤差が生じることから、Cr 間距離がやはり過大評価されてしまう。AP 法により射影することで Cr 間距離は約 0.21Å短くなり、これが構造におけるスピン混入誤差を表す。また、AP/R 法はほぼ AP 法と

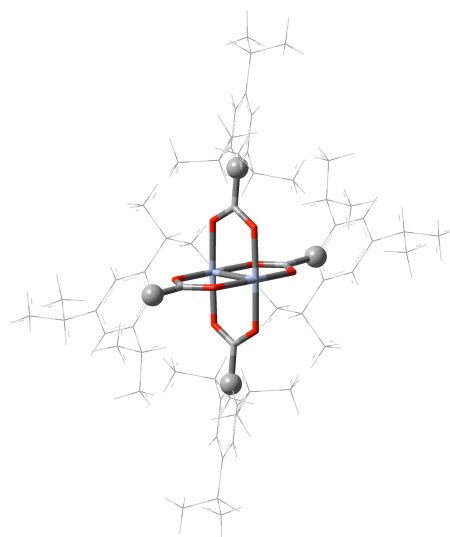


図1 計算した $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CHMe}_2)_3)_4$ 錯体。AP 法は tube で表示されている部分に適用した。Ball で示したリンク部分の炭素を水素で terminate した。

よい一致を示した。表2に各々の手法で得られた最適化構造でのエネルギーをまとめた。BS 法は近似的に静的電子相関が取り入れられているため、R 法に比べ安定化し、AP 法では HS 状態を除くのでさらに安定化する。こちらも AP/R 法は AP 法と良い一致を示した。これらの結果から、(1)スピン混入誤差が大きな Cr_2 錯体でも無視できず、その補正が必要である、(2) AP/R 法では AP 法と良い一致を示し、その有効性が示された、の2点が結論として得られた。

表1 R 法、BS 法、AP 法および AP/R 法による最適化構造^{a)}

	Cr1-Cr2	Cr-O ^{b)}
R	1.764	1.996
BS	2.530	1.990
(HS)	(2.835)	(2.008)
AP	2.409	1.986
AP/R	2.419	1.987
Exptl.	1.966	1.987

a) Å b) 平均値

表2 R 法、BS 法、AP 法および AP/R 法の全エネルギーと R 法とのエネルギー差

	Total Energy ^{a)}	R 法との差 ^{b)}
R	-5179.226465	0.0
BS	-5179.337203	69.5
AP	-5179.345894	74.9
AP/R	-5179.344555	74.1

a) a.u. b) kcal mol⁻¹

Reference

[1] Y. Kitagawa, T. Saito *et al. Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *442*, 445–450.