

## Cr(II)二核錯体の hybrid DFT 計算における HF 項の混合割合と汎関数の評価

(阪大院理<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>) 北河 康隆<sup>1</sup>・松井 亨<sup>1</sup>・宋 鍾元<sup>1</sup>・畑ヶ 宇宙<sup>1</sup>・安田 奈都美<sup>1</sup>・  
川上 貴資<sup>1</sup>・山中 秀介<sup>1</sup>・奥村 光隆<sup>1</sup>

### HF ratio and functional set for hybrid DFT calculation of di-Cr(II) complex

(Osaka Univ.1, RIKEN) Yasutaka Kitagawa, Toru Matsui, Jong-Won Song, Hiroshi Hatake,  
Natsumi Yasuda, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】近年の手法および計算機の進歩は、実在する物質の様々な物性量の定量的な量子化学計算を可能とした。主として多核遷移金属錯体などの擬縮退した分子系における磁氣的相互作用は、分子の構造・電子状態を鋭敏に反映し、且つ実験でも観測可能な事から、その定量的計算は磁性物質の研究のみならず、反応中間体や化学結合の安定性を見積もる上でも大変重要となる。一般的に、分子間および分子内の磁氣的相互作用は、ハイゼンベルグハミルトニアン<sup>1</sup>の交換積分(J)値で議論される。

$$\hat{H} = -2 \sum J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$$

巨大な多核遷移金属錯体の金属イオン間に働く磁氣的相互作用の計算には、post Hartree-Fock (HF) 法などは計算機コストの問題から適用が難しく、密度汎関数(DFT)法を Broken-symmetry 法とともに使用する場合が多い。従って、BS-DFT 法による J 値の定量的算出が課題となる。当研究グループでは以前より、HF 交換項を含んだ hybrid DFT 法が J 値の計算には有効で、その混合割合が重要である事は指摘してきたが[1]、様々な汎関数での系統的な考察は行ってこなかった。そこで、本研究では、Cr(II)2核錯体(図1)の分子内磁氣的相互作用に着目し、現在提案されている様々な汎関数での HF 交換項の割合と J 値を比較検討した。

【計算】錯体は、図1に示したクロム(II)2核アセテート錯体：  
 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OH}_2)_2$  (1)に着目した。擬縮退した電子状態の計算には BS 法を用い、J 値は、スピン分極型の1重項(BS)と9重項(HS)とのエネルギー差から山

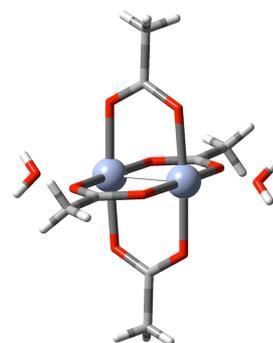


図1  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OH}_2)_2$  錯体

$$J = \frac{E^{BS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{BS}}$$

を用いて算出した。基底関数は Cr(II)には MIDI+pd、その他には 6-31++G\*\*を使用した。

【結果】 まず X 線構造に基づき、様々な汎関数で J 値の計算を行った。得られた結果を HF 交換項の割合と J 値の関係でまとめたものが図2である。このように、様々な交換相関汎関数が提案されているが、大まかには、J 値は HF 交換項の割合に比例する事が明らかになった。続いて、交換汎関数として B88 を、相関汎関数として LYP を使い、HF 交換項と B88 交換汎関数の比率を、Adiabatic connection (AC) 法と Long-range Correction (LC) 法において混合係数を変化させながら J 値を求めた。その結果は、図3のようになり、X 線構造を用いた場合に、実験で得られた J 値を再現する HF 交換項の係数は、AC 法で 0.566、LC 法で 0.720 であった。

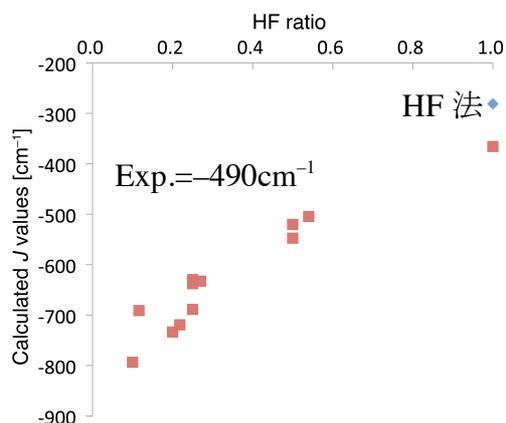


図2 X 線構造で計算された J 値

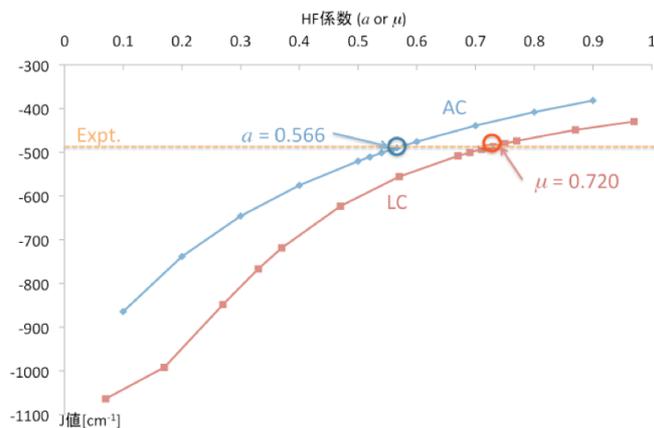


図3 HF 混合係数と J 値

しかしながら、そのパラメータを用い、Cr 原子の座標をスピン射影構造最適化法で最適化すると、Cr-Cr 距離が AC 法で 2.493Å、LC 法で 2.501 Å と実験値 2.362 Å よりも過大評価した。つまり、X 線構造で J 値に対して最適化した係数は、構造最適化には使用できない。最適化構造と J 値との両方を満足する混合係数を見いだす為に、AC 法で混合係数を変えながら、最適化構造での J 値をプロットしたところ、実験値ともっとも一致する係数は、構造では 0.37、J 値では 0.47 となった。つまり、B88 と LYP を使用する限りにおいて、J 値と最適化構造との両者を満たす混合係数は存在せず、汎関数自身を考慮する必要がある事が分かった。当日は、他の汎関数での結果も合わせて報告する。

## Reference

[1] Y. Kitagawa et al. *Int. J. Quant. Chem.*, **2001**, *84*, 592-600.