

2P-097

CuM 異核二核錯体の磁氣的相互作用に関する 基底関数・汎関数依存性

(阪大院理) 畑ヶ宇宙・安田奈都美・北河康隆・山中秀介・川上貴資・奥村光隆

Basis set and functional method dependency on magnetic interaction of CuM hetero binuclear complex

(Osaka Univ.) HATAKE Hiroshi, YASUDA Natsumi, KITAGAWA Yasutaka, YAMANAKA Shusuke, KAWAKAMI Takashi, OKUMURA Mitsutaka

[序] コンパートメント配位子H₄f₂saenを用いるとN₂O₂サイトにCu²⁺, O₄サイトにM²⁺またはVO²⁺を結合させた一連のCuMへテロ二核錯体を合成する事が出来る^[1]。様々な対イオンを用いる事により、磁性に変化がある事が報告されている^[1]。対イオンの組み合わせによっては実験値が報告されているものもある。興味深いことにこれらの錯体のスピン交換積分Jは金属イオンの組み合わせにより次のようになることが報告されている。

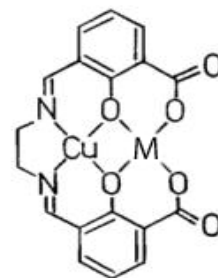


図 1.CuMfsaen の構造式

J(CuVO)=59cm⁻¹, J(CuMn)=-22cm⁻¹, J(CuCo)=-35cm⁻¹,
J(CuNi)=-75cm⁻¹, J(CuCu)=-330cm⁻¹

xy 軸を面内配位原子の方向にとると、Cu(II)のd軌道はd_{x²-y²}軌道にあることから各対イオンのd軌道の軌道がどの軌道かで定性的に説明可能である。下図は中心金属の磁性に関する自然軌道を表す。図2では金属の軌道同士が直交しており対電子は互いに相互作用をしない。図3では対電子の軌道に重なりが認められる。

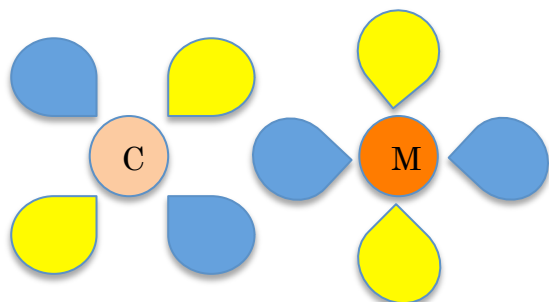


図 2.CuMfsaen の中心金属の HONO(強磁性)

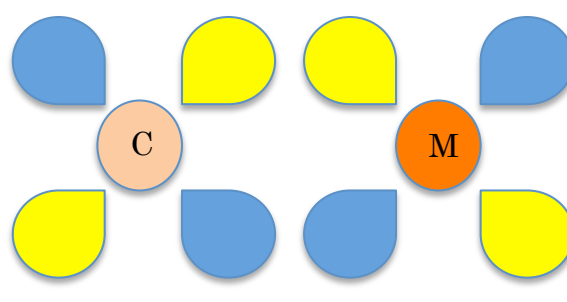


図 3.CuMfsaen の中心金属の HONO(反強磁性)

この理論計算においては手法および基底関数依存性が見られるが本研究では磁氣的相互作用に対する基底関数依存性を調べた。

[計算] 本研究では計算手法として Hartree-Fock 及び密度汎関数法を用いた。密度汎関数法の計算は UBHandHLYP と UB3LYP を用いた。X 線構造解析の座標を仮定した。基底関数依存性を調べるため配位子の基底関数を 6-31G 系列の基底関数で計算する事にし、基底関数を順々に大きくした。金属原子の基底関数は midi+pd/midi+p から cc-系列、aug-cc 系列と基底関数を広げて行くこととした。cc 系列や aug-cc 系列の基底関数だけでなく Def2 系列の基底関数を用いた計算も行った。計算にあたって基底関数を次第に大きくした。

サイト ab 間の有効交換積分 J_{ab} 値の算出には当研究室が提案しているスピン射影法の式である山口の式

$$J_{ab} = \frac{E_{BS}^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}}$$

を用いた。これを近似スピン射影 (AP) 有効交換積分値と言う。有効交換積分値の分母は必ず正で、分子は HS 状態と LS 状態のエネルギー差になっている事により、

J_{ab}<0, E_{BS}^{LS} < E^{HS} LS(anti-ferro) が安定

$J_{ab} < 0, E_{BS}^{LS} > E^{HS}$ HS (ferro) が安定となる。

この式を用い、J 値を算出し、基底関数依存性を見積もった。

[結果] 上述の方法を図 1 に示した Cu(II)M(M=VO, Ni, Fe³⁺Cl⁻, Co, Cu) 錯体へと適用した。この錯体は中心部に Cu(II)M を含みこれの金属イオンの磁気軌道が錯体の磁性の性質を決定する。本研究では上述の手法を用い、二つの金属イオン間の磁氣的相互作用を求めた。UB3LYP 汎関数を用い、金属:cc-pVTZ、配位子:6-31G**の場合の M=VO と M=Ni の場合の自然軌道解析の例を示す。

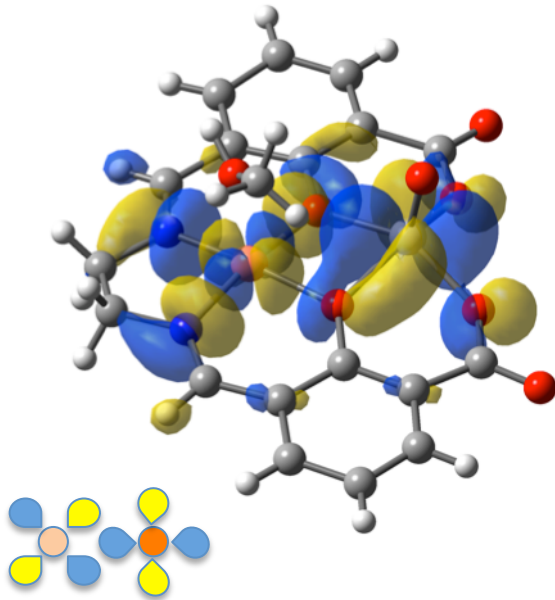


図 4. CuVOsaen の自然軌道解析(HONO)

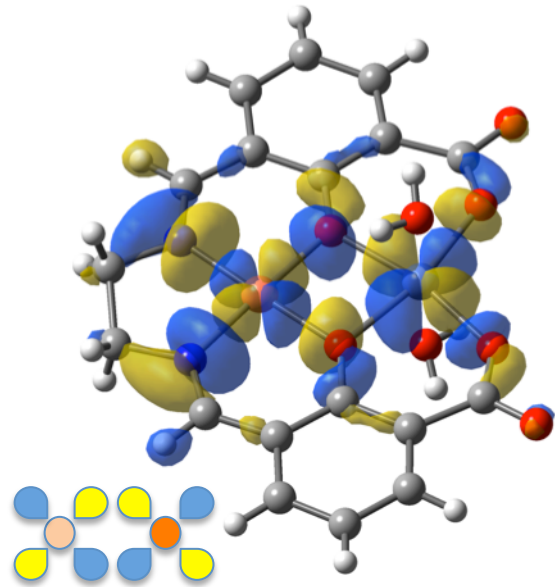


図 5. CuNifsaen の自然軌道解析(HONO)

図 4 の金属の自然軌道は図 2 に示される強磁性を示す形になっており、図 5 の金属の自然軌道は図 3 に示される反強磁性を示す形になっている。UB3LYP 汎関数には計算して行く上で問題点がある事も分かった。UB3LYP 汎関数はバイラジカルに含まれる分子の系では J 値を過小評価してしまう。表 1 には M=VO, Ni, Fe³⁺Cl⁻, Co, Cu の場合の UB3LYP 汎関数を用い、金属の基底関数を aug-cc-pVTZ、配位子の基底関数を 6-31G**とした時の計算から求めた J 値をまとめた。表 1 より M=Cu の時、バイラジカルとなった CuCufsaen 分子の計算から求めた J 値が過小評価されている事が分かる。

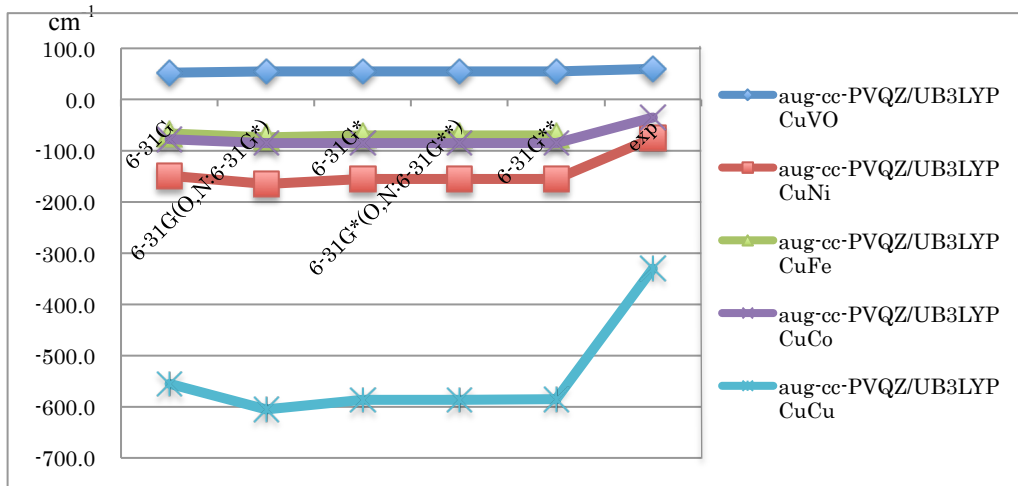


表 1. UB3LYP 汎関数を用いたときの J 値 金属: aug-cc-pVTZ

計算からの J 値に関する詳しい基底関数依存性や汎関数依存性に関する結果は当日報告する。

[1] N. Torihara, H. Okawa and S. Kida, Chem. Lett., **1978**, 1269

[2] O. Kahn, J. Galy, Y. Journax, J. Jaud and I. Morgenstern-Badarau, J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 2165