

4E17

高精度相対論的量子化学法による遷移金属錯体の生成エンタルピー計算

(早大先進理工¹、早大理工研²、JST-CREST³、京大 ESICB⁴)

○清野淳司¹、中嶋裕也¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

Calculations of enthalpies of formation of transition-metal complexes by highly accurate relativistic quantum-chemical method

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)

○Junji Seino¹, Yuya Nakajima¹, and Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】 遷移金属錯体など重原子を含む系では相対論効果の重要性がしばしば指摘されてきた。しかし、相対論効果をどの程度厳密に取り扱う必要があるかは必ずしも明確な指針は示されてこなかった。そのため、通常は相対論効果を簡便に考慮し、内殻電子を有効ポテンシャルで表する擬ポテンシャル (PP) 法 (有効内殻ポテンシャル (ECP) 法やモデル内殻ポテンシャル (MCP) 法など) が広く用いられている。我々はこれまでに実用的な全電子 (AE) 相対論的量子化学計算手法の開発に取り組んできた。具体的には、4 成分 Dirac 法と同等の精度で電子状態の記述が可能な 2 成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH/IODKH) 変換法[1,2]を基盤に、局所ユニタリー変換 (LUT) 法の開発[3,4]および分割統治法への拡張[5]、そして、その解析的微分法の開発[6]を完了した。そこで本研究では、開発した手法を用いて遷移金属錯体の気相中における生成エンタルピーを算出し、どのような相対論効果が高精度予測に必要な系統的に議論する。

【全電子計算手法と擬ポテンシャル法の関係】 AE と PP の関係を図 1 にまとめる。上位ほど相対論効果の精度が良いことを示している。価電子のみの Huzinaga-Cantu (HC) 方程式に基づいた MCP や凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法[8]では、AE であらわに扱う内殻電子を、原子で決定された内殻ポテンシャルとして近似する。また Phillips-Kleinman (PK) 方程式に基づいた ECP では価電子軌道の代わりに、内殻部分に節を持たない擬価電子軌道を用いる。また通常の ECP/MCP 計算ではスピン軌道相互作用などのスピンに依存した内部磁場 (SD) 効果を考慮されない。

【計算方法】 まず構造、ゼロ点補正、並進・振動・回転エネルギーを LUT-IODKH/C- MP2 レベルで得た。電子エネルギーの算出には AE では DKH4 ハミルトニアンを、ECP では LANL と SDD を採用した。基底関数は

第 4 周期以上の重元素に quadruple-zeta を、軽元素に triple-zeta レベル (ともに分極関数を含む) を用いた。計算手法として MP2 を使い、さらに高次電子相関効果として、一段低いレベルの基底関数 (重元素に triple-zeta、軽元素に double-zeta) による CCSD(T) と MP2 の差を加えた。LANL

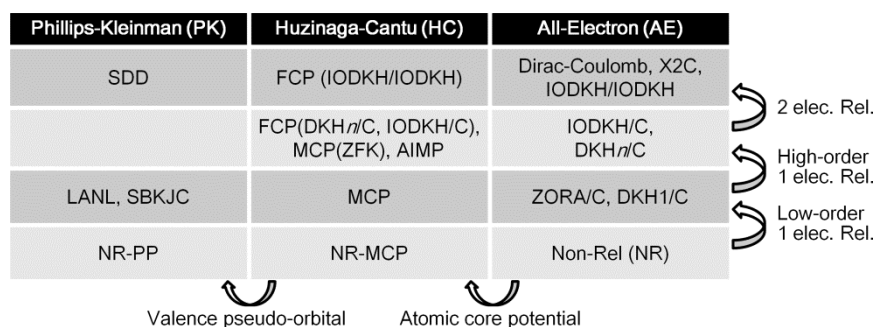


Figure 1. Relationship between PPs and AE in terms of accuracy of relativistic effect and PP treatment.

と SDD は SD 効果を含まないスピンプリー (SF) レベルで計算し、AE は IODKH/C による一般化 MP2 計算で SD 効果を考慮した。

【結果と考察】図 2 に第 4~6 周期元素を含む 8 つの遷移金属錯体の生成エンタルピーにおける実験値からの差 (kcal/mol) を示す。この結果、AE は平均絶対誤差 (MAE) が 6.4 kcal/mol と LANL や SDD に比べて非常に小さく、実験値を高精度に再現することが確認された。

図 1 で示したように LANL や SDD と AE との差は主に、相対論効果の精度の違い、凍結内殻 (FZC) 近似であり、本計算ではさらに SD 効果も加わる。表 1 に生成エネルギーにおける MP2 の FZC 効果 (最外殻軌道のみをあらわに考慮し、それ以外の化学内殻軌道を固定) と SD 効果の Hartree-Fock (HF) と MP2 レベルでの寄与をまとめた。用いたハミルトニアンはすべて IODKH/C である。この結果、FZC は 7-59 kcal/mol の寄与があり、無視できないことがわかる。また CdEt₂ で SD は約 100 kcal/mol と大きく、LANL や SDD の約-80 kcal/mol の誤差の主な原因となる。OsO₄ で SD は約 51 kcal/mol であり、FZC は逆符号の約-31 kcal/mol である。つまり、LANL や SDD では両効果の相殺により AE や実験値に近づくことがわかる。

このように遷移金属錯体の生成エンタルピー計算には通常のエ CP 計算で無視された内殻電子の寄与が重要であり、SD 効果も大きく関与する。当日は他の遷移金属錯体も含めた精度、各手法での最適構造における相違、相対論効果の寄与、HF/MP2 計算における各内殻電子の寄与などを精査することで、より詳細な議論を行う。

【参考文献】 [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012). [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [5] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [6] Y. Nakajima, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 244107 (2013). [7] H. Mori, T. Zeng, and M. Klobukowski, *Chem. Phys. Lett.* **521**, 150 (2012). [8] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014).

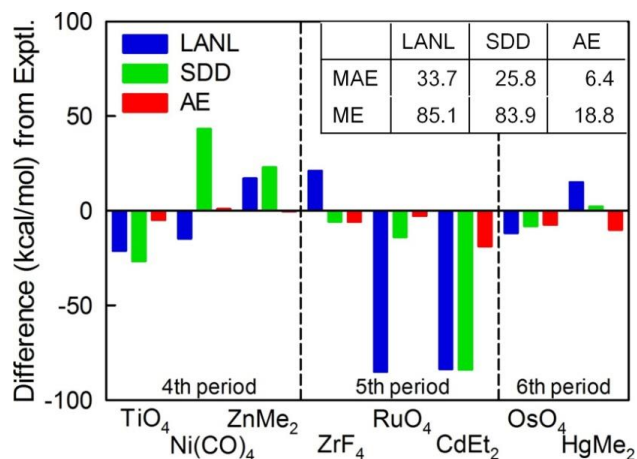


Figure 2. Differences of gas-phase enthalpies of formation from experimental values (kcal/mol).

Table 1. Frozen core (FZC) effect in MP2 and spin-dependent (SD) effect in HF and MP2 (kcal/mol).

Period	Mole.	FZC	SD	
		MP2	HF	MP2
4	TiF ₄	-19.1	0.1	0.2
	Ni(CO) ₄	-58.4	1.5	0.3
	ZnMe ₂	-14.8	0.0	0.0
5	ZrF ₄	-13.1	0.7	1.0
	RuO ₄	-19.2	1.6	6.3
	CdEt ₂	-14.8	67.8	32.3
6	OsO ₄	-31.4	43.2	8.3
	HgMe ₂	-7.7	-2.5	0.0