

自然軌道を基にした Pederson–Khanna 法 (NOB-PK 法) による 遷移金属錯体の零磁場分裂テンソル計算

(阪市大院理) ○杉崎研司・久本梨恵・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

The natural orbital-based Pederson–Khanna (NOB-PK) calculations of the zero-field splitting tensors of transition metal complexes

(Graduate School of Science, Osaka City University) ○Kenji Sugisaki, Rie Hisamoto, Kazuo Toyota,
Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, and Takeji Takui

【序】 三重項以上のスピン多重度を持つ分子系の電子スピン構造を特徴づける零磁場分裂テンソル(D テンソル)の量子化学計算が近年注目されている。零磁場分裂の主な起源は、スピン–スピン双極子相互作用(SS)とスピン軌道相互作用(SO)であり、非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動展開においてそれぞれ一次、二次の項として現れる。遷移金属錯体や重原子を含む分子系では、スピン軌道相互作用が D テンソルに主に寄与することが知られている。以前我々は、D テンソルのスピン軌道項(D^{SO} テンソル)の高精度計算手法としてハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案した[1]が、遷移金属錯体のような大きな分子の D^{SO} テンソル計算を日常的に行うには、計算コストの低い DFT 法に基づく計算手法の発展が重要な研究課題として残っている。

DFT 法による D^{SO} テンソル計算手法は、Pederson–Khanna (PK)法[2]、quasi-restricted orbital (QRO)法[3]、coupled-perturbed (CP)法[4]がよく知られている。この中で、QRO 法は非制限 DFT 解から構築した自然軌道から成る単一行列式から出発する手法であり、スピン汚染の影響を取り除くことができる。しかし、2011 年に Schmitt らは QRO 法の導出には問題があり、中間状態として全ての可能な励起配置を考慮していないために、磁性分子の遙か遠方にある閉殻一重項分子が D^{SO} テンソルに偽の寄与をすると指摘している[5]。昨年我々は、QRO 法の解式の再導出を行い、全ての可能な励起配置を考慮することで D^{SO} テンソルへの偽の寄与は起きないことを示すと同時に、DFT 法による新たな D^{SO} テンソル計算手法である、自然軌道を基にした PK 法(natural orbital-based Pederson–Khanna; NOB-PK 法)を提案した[6]。今回我々は、Figure 1 に示す M^{III}(acac)₃ 錯体(M = V, Cr, Mn, Fe, and Mo)および 4 種の Mn^{III} 錯体の D^{SO} テンソル計算を行い、電子状態の解析を行うとともに、NOB-PK 法の計算精度検証を行った。

【計算条件】 分子構造は、M^{III}(acac)₃ 錯体は UB3LYP/6-31G*法で構造最適化を行い、Mn^{III} 錯体は X 線結晶構造解析で報告された分子構造を用いた。D^{SO} テンソル計算は、PK, QRO, NOB-PK 法は BLYP

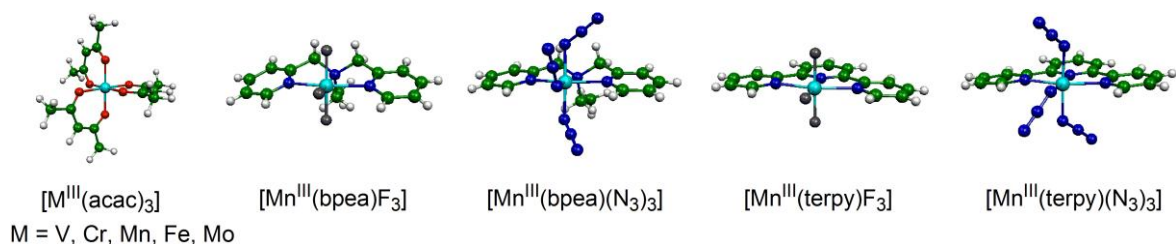


Figure 1. 計算対象とした分子

または TPSS 交換相関汎関数を用い、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法は中心金属の d 軌道のみを含んだ活性空間を用いた。全ての D^{SO} テンソル計算で、基底関数は Sapporo-DZP を用いた。PK 法と QRO 法には ORCA 3.0 プログラムを、NOB-PK 法とハイブリッド CASSCF/MRMP2 法には GAMESS-US プログラムを用いた。

【結果と考察】 Table 1 に、 $M(\text{acac})_3$ の零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$) の実験値[7] と計算値を示す。ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法は、 $V(\text{acac})_3$ で D^{SO} 値を過大評価するが、その他の分子では 0.3 cm^{-1} 以内の誤差で実験値を再現した。 $V(\text{acac})_3$ での D^{SO} 値過大評価は、スピン軌道相互作用の大きな励起状態が低いエネルギー領域に存在しており ($\Delta E_{\text{MRMP2}} \sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$)、励起エネルギーのわずかな過小評価が原因である。QRO 法は、 d^3 電子配置である $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Mo}(\text{acac})_3$ で $|D^{SO}|$ 値を過大評価しており、 $\text{Mo}(\text{acac})_3$ では絶対符号も実測を再現しない。PK 法と NOB-PK 法は凡そ同じような D^{SO} 値を示すが、NOB-PK 法のほうが実験値との一致は良い。また、 d^2 および d^4 電子配置を持つ $V(\text{acac})_3$ と $\text{Mn}(\text{acac})_3$ では、PK 法、NOB-PK 法ともに D^{SO} 値を過小評価する傾向があることが分かった。 D^{SO} テンソルに重要な寄与をする励起配置を調べるために軌道領域分割解析[8]を行ったところ、NOB-PK 法での D^{SO} 値過小評価は、非占有軌道が関与したスピン軌道相互作用積分を過小評価していることが主な原因であることが分かった。NOB-PK 法で用いた自然軌道と CASSCF 法で最適化したカノニカル分子軌道を比較すると、自然軌道では非占有の d 軌道は配位子に広く非局在化しており、これがスピン軌道相互作用積分の過小評価の原因となっている。 Mn^{III} 錯体の計算結果については当日発表する。

Table 1. $M^{\text{III}}(\text{acac})_3$ の零磁場分裂パラメータ D の実験値と計算値

| Molecule | El. config. | $D(\text{Exptl.})/\text{cm}^{-1}$ | D^{SO}/cm^{-1} | | | |
|----------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------|---------|--------|--------|
| | | | Hybrid CAS/MRMP2 | QRO | PK | NOB-PK |
| $V(\text{acac})_3$ | d^2 | +7.470 | +13.758 | +1.935 | +1.055 | +1.119 |
| $\text{Cr}(\text{acac})_3$ | d^3 | 0.59 ^a | -0.328 | -10.684 | -0.200 | -0.327 |
| $\text{Mn}(\text{acac})_3$ | d^4 | -4.52 | -4.833 | -2.512 | -1.635 | -2.117 |
| $\text{Fe}(\text{acac})_3$ | d^5 | -0.11 | -0.402 | -0.056 | -0.129 | -0.101 |
| $\text{Mo}(\text{acac})_3$ | d^3 | -6.3 | -6.127 | +22.893 | -3.475 | -6.089 |

^a In absolute value.

- [1] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 369–373.
 [2] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 9566–9572.
 [3] F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10213–10222.
 [4] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 164112.
 [5] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 194113.
 [6] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 17 回理論化学討論会, 2L-19 (2014).
 [7] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Tesler, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2308–2324.
 [8] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9171–9181.