

1P055

IMiC MO 法の遷移金属錯体への適応に関する理論的研究

(デジタル・マジック¹, 岐阜大・工²)

○森田 正二¹, 小塚 勇人², 海老原 昌弘², 酒井 章吾²

<序>

我々は、先に溶媒等を含む大規模分子クラスター系に対して、非経験的分子軌道法のレベルでシミュレーションすることができる手法として IMiC MO 法の開発を行ってきた。一方、種々の物性を持つ遷移金属錯体はその応用の可能性を含め多くの分野で注目を集めている。特に単体の金属錯体のみならずその集積型における動力学的性質にも興味ある結果が知られている。しかし、このような金属錯体の集積型の様な大規模系を現在の分子軌道法で取り扱う場合計算時間を含め多くの問題がある。そこで、今回先に開発した IMiC MO 法を遷移金属錯体およびその集積型錯体へ応用することを目的とし、その改良・開発を行ったのでその結果を報告する。

<計算手法>

IMiC MO 法では分子間の相互作用を求める際、通常の MO 法の様に系全体の分子軌道を求めるのではなく、分割された分子単位に中心を持つ分子軌道を個々に求めることにより系全体の相互作用を得る。この手法では系を目的分子 (Target Molecule)、隣接分子 (Adjacent Molecules)、および環境分子 (Environment Molecules) の 3 種に分類する。そして、環境分子を静電場で取り扱い、目的分子及び隣接分子を MO 計算することにより、目的分子を中心とした電子状態を全分子を分子軌道法で取り扱った場合と同等になるように計算を行う。この分子分割の境界を水素結合等の分子間の弱い結合だけでなく、配位結合も分子間と同様に分割を行ない金属原子および個々の配位子を一つの分子と見なすことにより遷移金属錯体に IMiC MO 法を適用した。本研究ではその為に、以下 2 つの機能の追加を行った。

I. 原子電荷の補正

IMiC MO 法において系中の原子電荷は、環境分子として取り扱われた時の静電場の精度とその分子に含まれる電子の個数を決定するために重要である。しかし、Mulliken population 等やそれに類似した手法に基づいた原子電荷の評価方法は電子の分布を元に各原子電荷を決定するため、金属と配位子間にある配位結合上の電子の原子電荷への分配は本来の原子価状態とは大きく異なる場合がある。そこで本研究では、金属原子と配位子間の配位結合上の電子を原子の電気陰性度の比で各原子に再分配を試みた。

II.多中心分子軌道計算の初期電子状態

特に遷移金属原子を含む分子に関しては、SCF 計算で目的とした電子状態に収斂させるためには、初期電子状態 (MO の初期値) の選択が重要である。現在までの IMiC MO 法では各多中心の SCF 計算に必要な MO の初期値は、半経験的手法により自動的に生成された電子状態を用いられていた。しかし、遷移金属原子の電子状態を目的の電子状態に収斂させる為には、多中心の SCF 計算に必要な MO の初期値を仮定する必要である。そこで、本研究では個々の分子ユニット毎に目的の電子状態に収斂させた密度行列の集合体を、IMiC MO 法における系全体の MO の初期値を表現する密度行列とし、そして多中心の SCF 計算を行う際には、この密度行列から計算に含まれる分子の密度行列の部分行列により MO の初期値 を生成する。

<結果>

図 1 には本研究で計算テストに使用した、ルテニウム原子を含む金属錯体の構造を示す。さらに図 2 には、横軸にこの分子を IMiC MO 法で最適化計算を行い得られた構造での原子間距離を、そして縦軸には従来の Full-QM 法で得られた原子間距離をプロットしたグラフを示す。計算は IMiC MO 法と Full-QM 法で共に HF/3-21G のレベルで行った。このグラフより、IMiC MO 法によって得られた遷移金属錯体の最適化構造は Full-QM によって得られた結果と非常に良い一致がみられた。原子間距離の誤差は、平均で 0.5% 以下、最大でも 2% 以下であった。

当日には、図 1 中の 2 つルテニウム原子間にある配位子のねじれに対する分子全体の構造変化とエネルギー変化の Full-QM と比較した時の再現性と、上記の系全体の密度行列を並列分散処理した際の取り扱い等を加えて発表する。

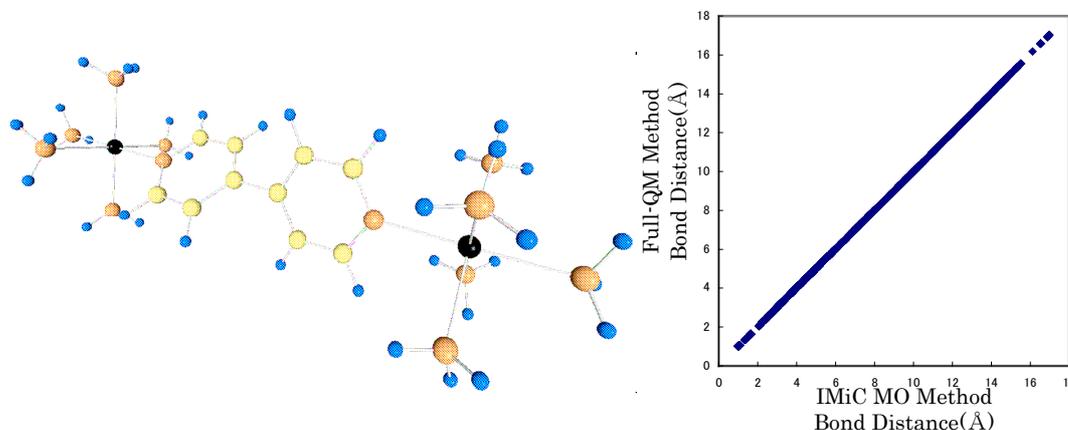


図 1 金属錯体のサンプル分子

図 2 Full-QM 法との原子間距離の比較