

多核遷移金属錯体の零磁場分裂テンソルの DFT 計算—その 2

○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

阪市大院理

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【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(\mathbf{D} テンソル)の量子化学計算が近年活発に行われている。非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動展開において二次の摂動項として現れるスピン軌道項(\mathbf{D}^{SO} テンソル)は遷移金属錯体や重原子を含む分子系で特に重要であり、しばしば Pederson–Khanna (PK)法、quasi-restricted orbital (QRO)法、coupled-perturbed (CP)法など、DFT 法に基づく計算手法が用いられてきた。最近我々は DFT 法による新たな \mathbf{D}^{SO} テンソル計算手法である自然軌道を基にした Pederson–Khanna 法 (NOB-PK 法)を提案し、幾つかの単核遷移金属錯体について、NOB-PK 法が最も実験値の傾向を再現する \mathbf{D}^{SO} テンソルを与えることを報告してきた[1]。今回我々は Figure 1 に示す多核遷移金属錯体について、DFT 法による \mathbf{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、X 線結晶構造解析で報告された構造を用いた。 \mathbf{D}^{SO} テンソル計算は、UBLYP/Sapporo-DZP レベルで、PK 法、QRO 法および NOB-PK 法を用いて行った。

【結果と考察】高磁場/高周波 ESR により決定された **1** の零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{\text{ZZ}} - (D_{\text{XX}} + D_{\text{YY}})/2$)は -1.81 cm^{-1} である[2]。DFT 法による計算値は $D^{\text{SO}}(\text{NOB-PK}) = -1.662 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D^{\text{SO}}(\text{PK}) = -0.637 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D^{\text{SO}}(\text{QRO}) = -5.061 \text{ cm}^{-1}$ となり、NOB-PK 法は実験値をよく再現するのに対して、PK 法では $|D|$ 値を 35%程度に過小評価、QRO 法は $|D|$ 値を 2.8 倍程度に過大評価することが分かった。また、実験的に決定された D_{ZZ} 主軸は Mn–Cl 結合にほぼ平行であるが、PK 法、NOB-PK 法は D_{ZZ} 主軸の向きを正しく算定したものの、QRO 法では D_{ZZ} 主軸が Mn と Cu を結ぶ方向となり、定性的にも間違った計算結果を与えた。なお、一次の摂動項として寄与するスピン–スピン双極子項(\mathbf{D}^{SS} テンソル)計算値は、 $D^{\text{SS}} = -0.207 \text{ cm}^{-1}$ であり、 \mathbf{D}^{SO} テンソルと共軸であった。PK 法での $|D|$ 値過小評価の原因について、軌道領域分割による解析[3]を行ったところ、NOB-PK 法では、非占有軌道への励起は \mathbf{D}^{SO} テンソルにほぼ寄与がないのに対し、PK 法では非占有軌道への励起が D^{SO} 値に大きな正符号の寄与をし、それが $|D|$ 値過小評価の原因となっていることが分かった。**2** の計算結果については当日発表する予定である。

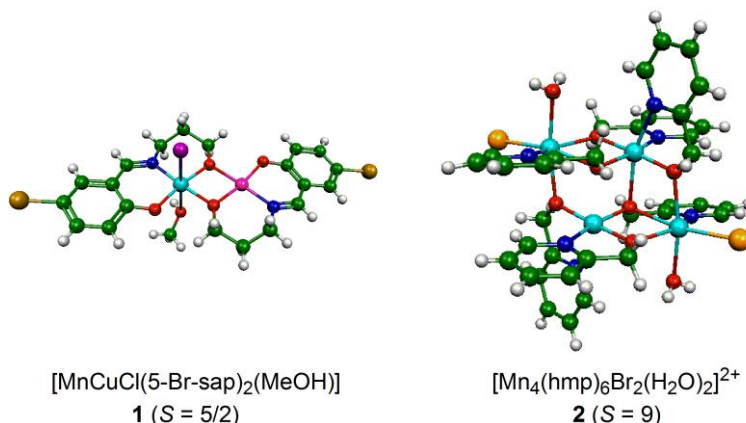


Figure 1. 計算対象とした分子

[1] 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).

[2] H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 843–848.[3] K. Sugisaki et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9171–9181.