

2E03

SAC-CI 法による遷移金属化合物のイオン化スペクトル

(量子化学研究協会、京大院工) ○福田良一、中辻博

SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、現在までの多くの研究により、その精度と有用性が示されている。現在 SAC-CI プログラムは、Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能となっている。本研究では、SAC-CI 法を遷移金属化合物のイオン化スペクトルの研究に応用した。

多くの遷移金属化合物のイオン化スペクトルは以下のように 2 つのエネルギー領域に観測されるピークで特徴づけられる。

- 1) 金属の d 軌道からのイオン化に由来するピークが第 1 ピークである。 d 軌道からのイオン化は、低エネルギー領域 (10 eV 以下) に観測される。
- 2) 高エネルギー領域に配位子からのイオン化に由来するピークが多数観測される。

金属 d 電子のイオン化ポテンシャル(IP)を、配位子のデザインによりコントロールし、反応性や物性を変えることは、分子設計の重要な課題である。ゆえに遷移金属化合物のイオン化スペクトルを精密に予測できる理論は、分光学はもちろん、金属触媒や材料設計においても重要である。

SAC-CI 法で遷移金属化合物のイオン化状態を計算する場合、基底状態(SAC)における金属 d 電子の電子相関と、それに伴う軌道緩和の記述が重要である。SAC/SAC-CI 法において、この効果は **unlinked** 項で記述される。よって、SAC-CI 法による遷移金属化合物のイオン化状態の計算では **unlinked** 項が非常に重要であり、こうした項をきちんと含めることにより、実験で観測されているスペクトルを精度よく再現することができた。

【理論】 SAC 波動関数はクラスター展開法であり、以下のように表わされる。

$$|\Psi_{\text{SAC}}\rangle = \exp S |\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + S |\Phi_0\rangle + \frac{1}{2} S^2 |\Phi_0\rangle + \dots \quad (1)$$

ここで、 S は symmetry adapted excitation operator

$$S = \sum_I S_I^\dagger c_I, \quad (2)$$

であり、 c は SAC 係数である。Single and double SAC の場合、Hartree-Fock $|\Phi_0\rangle$ からの 1 電子励起 (S_1) と 2 電子励起 (S_2) を含む。(1) 式の S^2 のように演算子の積を含む項が SAC の **unlinked term** である。

SAC-CI 波動関数は、SAC 波動関数に対し、演算子 R を作用させ、

$$|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle = R |\Psi_{\text{SAC}}\rangle = R |\Phi_0\rangle + RS |\Phi_0\rangle + \dots \quad (3)$$

のように書かれる。 R 演算子は、SAC-CI 係数を d として、

$$R = \sum_I R_I^\dagger d_I, \quad (4)$$

であり、 R^\dagger は励起あるいはイオン化や電子付加の演算子である。SAC-CI の **unlinked term** は、

式(3)で RS のように演算子の積を含む項である。SAC/SAC-CI 法では、高次の励起配置を **unlinked term** として取り込むことにより、電子相関をコンパクトな形で取り込むことができる。例えば、SAC で 3 電子励起配置は、

$$S_3 = S_1 S_2 \quad (5)$$

のように **unlinked term** で記述される。

【計算結果】 SAC/SAC-CI 計算として以下に示す 2 つの近似法を用いた。

Without S1 unlinked: この近似では、 S_1 を含む **unlinked term** を SAC 及び SAC-CI に含めない。この項は、有機化合物などの計算ではあまり重要ではなく、良い近似法であることが分かっている。

With S1 unlinked: S_1 の **unlinked term** として、SAC に $/S_1 S_2>$ 項を、SAC-CI に $/R_1 S_1>$ 項と $/R_2 S_1>$ 項を含めた近似。

Pentacarbonyliron, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の計算結果を Table に示す。Without S1 unlinked の結果は、実験値と比較して、IP が低く計算された。特に Fe 3d 軌道からのイオン化の性質の強い $1^2E'$ 及び $1^2E''$ 状態が 1(eV)以上低く計算されてしまう。 S_1 の **unlinked term** を考慮することで、IP の計算値は全体に高エネルギーにシフトする。特に、 $1^2E'$ 状態は 0.65(eV)、 $1^2E''$ 状態は 0.93(eV) と大きくシフトした。結果、実験との一致において、計算結果は大きく改善された。

このことは、Fe 3d 電子では、電子相関とそれに伴う軌道緩和の記述が非常に重要であることを示している。この項は、Hartree-Fock からの 3 電子励起配置で表わされるが、SAC の場合 3 電子励起配置のうち重要な部分を **unlinked term** $/S_1 S_2>$ で記述し、SAC-CI では、その効果を $RS_1>$ で記述する。一般的な有機化合物等では S_1 の係数は小さく、 S_1 の **unlinked term** の効果は小さいが、遷移金属化合物のように電子相関の強い系では S_1 の係数は大きく、 S_1 **unlinked term** は、SAC 基底状態の記述を大幅に改善する。

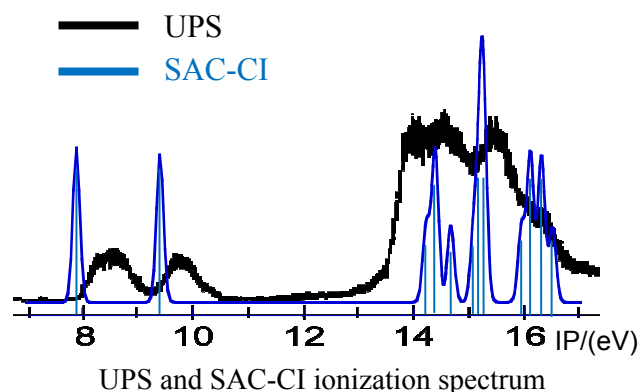
図に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の UV-Photoelectron 実験スペクトル(UPS)と SAC-CI(with S1 unlinked)の比較を示す。高エネルギー領域 (14 eV 以上) は、カルボニルの軌道からのイオン化の性質が強く、実験を良く再現している。一方、Fe 3d 軌道からのイオン化の性質が強い低エネルギー領域は、まだ実験の IP と比べ過小に計算されている。これらは、SAC に **linked triple** (S_3)を考慮することで改善されると考えられる。

Ferrocene, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等の結果や、他の金属についての結果も報告する予定である。

Table: Ionization potential of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (in eV)

State	Nature	SAC-CI		Exptl ^a
		Without S1 unlinked	With S1 unlinked	
$1^2E'$	$3d + \pi(\text{CO})$	7.25	7.90	8.6
$1^2E''$	$3d + \pi(\text{CO})$	8.48	9.41	9.85
$1^2A_2''$	$\sigma(\text{CO}) + \pi(\text{CO})$	13.84	14.22	14.1
$2^2E'$	$\sigma(\text{CO}) + \pi(\text{CO})$	13.95	14.38	
$1^2A_1'$	$\sigma(\text{CO}) + 3d$	14.12	14.66	14.6
$1^2A_2'$	$\pi(\text{CO})$	14.88	15.08	
$2^2E''$	$\pi(\text{CO})$	15.02	15.20	
$3^2E'$	$\pi(\text{CO})$	15.03	15.26	15.5
$2^2A_2''$	$\sigma(\text{CO}) + \pi(\text{CO})$	15.68	15.94	

^aY. Harada *et al.* J. Chem. Phys. **79**, 3251 (1983).



UPS and SAC-CI ionization spectrum