

2E13

含 Fe, Co, Ni ラジカルにおける High-spin/Low-spin 状態の電子構造と物性

(広島大院理・産総研^a、NECナノエレ研^b、産総研^c、アドバンスソフト・東大生研^d)

○平野恒夫^a、友成六美^b、長嶋雲兵^c、田中 皓^d

[要旨]

FeH,¹⁾ FeCO, CoH,²⁾ CoCN,³⁾ NiCNにおける電子構造を多配置の*ab Initio*分子軌道法で調べたところ、これらのラジカルのHigh-spin/Low-spin状態の電子構造は、 $3d_0$ と $4s$ 軌道からなる2個の混成軌道への電子の分布の違いとして記述されるので、これらのラジカルでLow-spin状態が安定になる原因は、動的な電子相関によることが分かった。また、遷移金属-配位子間結合のイオン性、結合の強さ(結合距離、振動数)などが、動的な電子相関の効果として理解できることが分かった。

[計算方法]

計算はいずれもstate-averaged CASSCFで求めた自然軌道(NO)を基に、多配置のSDCI+Davidson correction Q (MR-SDCI+Q)で行った。FeH¹⁾のFeの基底関数はKoga-NoroらのGTOを、FeCO, CoCN,³⁾ NiCNのFe、CoおよびNiにはRoos ANOを、CoH²⁾のCoとHにはSTOを用いた。FeHとCoHの計算にはALCHEMY IIを、FeCO, CoCN, NiCNの計算にはMOLPRO2002を用いた。FeHとCoHはMR-SDCI+Qに加えて、MRCPA(4)の計算も行った。FeCO, CoCN, NiCNでは、Cowan-Griffinの方法で相対論のエネルギー補正(E_{rel})を行った。またNOのエネルギーはNOによるFock様Matrixの対角項をもって代用した。

[結果]

同じ全角運動量で指定されるHigh-spinとLow-spinの電子状態の違い(CoHで言え

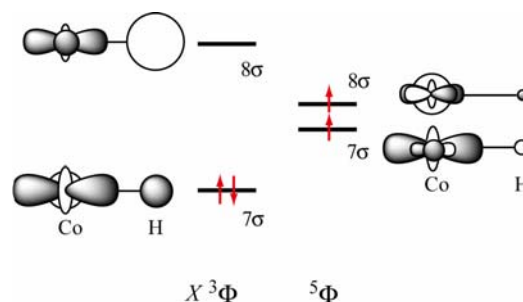


Fig. 1 MR-SDCI NOs of CoH

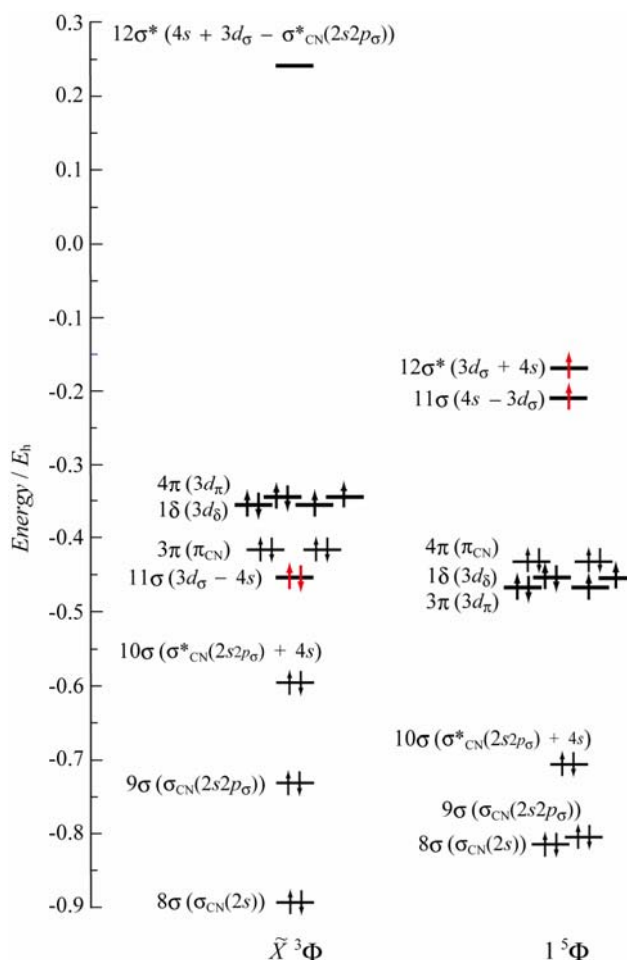


Fig. 2 CASSCF NOs of CoCN

ば、 $1^5\Phi$ と $X^3\Phi$)は、遷移金属原子の $3d_0$ および $4s$ 軌道からなる2個の σ 混成軌道への電子の配置の違いとして記述出来る。ここで考えるFeH, CoH, CoCN, NiCNでは、いずれも、Low-spin状態が基底配置でHigh-spin状態よりエネルギーが低い。

図1および図2にCoHおよびCoCNの場合のMR-SDCIまたはCASSCFでのNOのエネルギーと、電子配置の様子を示す。CoHでは7 σ と8 σ 、CoCNでは11 σ と12 σ が、問題の σ 軌道である。これらの軌道がほぼ同じ高さであればHigh-spin、両者が離れていればLow-spinになっていることが分かる。この下がったNOに2個電子が入るLow-spin状態では、ほぼ同じ高さにある2個のNOに1個ずつ電子が配置されるHigh-spin状態に較べて、動的電子相関が大きいことが予想される。

表1のCoHの場合、および表2のCoCNの場合、いずれも静的電子相関のみのCASSCFでは、High-spinの方がLow-spinより安定であるにも係わらず、動的電子相関を考慮したMR-SDCI+Qまたは、MR-SDCI+Q+ E_{rel} では、逆にLow-spinの方が安定になっている。この動的電子相関による安定化エネルギーは、CoHではHigh-spin状態にくらべてLow-spin状態の方が33.6 E_h だけ大きくなっている。CoCNでの差は47.9 E_h である。

動的電子相関が大きいということは、電子間の動的な反発が大きいということであるから、その結果より多くの電子が配位子の方へ移行することになり(Mulliken電荷を参照)、金属-配位子間の結合に関するイオン性が高くなるため、基本的にはイオン結合である金属-配位子間結合は静電引力の増加で強くなる。結果として、金属-配位子間結合の結合距離は短くなり、その伸縮振動数は高くなる筈である。表1のCoH、表2のCoCNでは予想通りそうになっている。FeHについても、かつて田中ら¹⁾は、Low-spinの方が動的電子相関が強く、電荷の移行、結合の強さに関しても、まったく同様な傾向にあることを報告している。したがって、今回の報告で扱った全ての分子に共通なこれらの諸性質は、High-spin状態に較べてLow-spin状態におけるより強い動的電子相関に起因するものと結論できる。

Table 1 CoH

	$X^3\Phi$	5Φ
CASSCF / mE_h	4.8	0.0
MRCPA(4) / mE_h	0.0	28.8
Δ (Dynamical Electron Correlation) / mE_h	33.6	
Net Charge (Co)	+0.45	+0.12
Ionicity (Co-H)		>
r_e (Co-H) / Å	1.510	1.632
ω_3 (Co-H) / cm^{-1}	1925	1756

Table 2 CoCN

	$X^3\Phi$	5Φ
CASSCF / mE_h	33.4	0.0
MR-AQCC + E_{rel} / mE_h	0.0	14.4
Δ (Dynamical Electron Correlation) / mE_h	47.9	
Mulliken Charge (Co)	+0.89	+0.63
Ionicity (Co-C)		>
r_e (Co-C) / Å	1.854	1.997
ω_3 (Co-C) / cm^{-1}	544	426

1) K. Tanaka, M. Sekiya, and M. Yoshimine, *J. Chem Phys.*, **115**, 4558 (2001).

2) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144307 (2007).

3) T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **127**, 014303 (2007).