

# 1p114 6核錯体 $[(\text{Tc}_6\text{S}_8)\text{Br}_6]^{4-}$ の電子構造ならびに電子スペクトル: $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Br}_6]^{4-}$ , $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4-}$ , $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ との比較検討

(九州先端研<sup>a</sup>, 自宅<sup>b</sup>, 阪大院・理<sup>c</sup>, 北大・触媒研<sup>d</sup>, 岐大・人獣<sup>e</sup>, 九大院・総理工<sup>f</sup>)

本田 宏明<sup>a</sup>, 田中 皓<sup>b</sup>, 吉村 崇<sup>c</sup>, 佐々木 陽一<sup>d</sup>, 石川 岳志<sup>e</sup>, 三好 永作<sup>f</sup>

## 【序】

一般的に複核錯体は磁氣的, 光学的, 触媒化学的に興味のある特徴を示すことが多い. その中でも  $[(\text{M}_6\text{X}_8)\text{Y}_6]^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Cl}; n=2$  for Mo and W;  $\text{X} = \text{S}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}; n=4$  for Re) なる一連の6核錯体ならびに誘導体は実験理論両面から研究されてきた. これらの錯体はコア部分についてほぼ  $O_h$  対称性を保持している (図 1 参照). また, ポリフィルムや結晶, 溶液で 30K から室温までの様々な環境下において光吸収スペクトルが観測されており, 更には比較的長寿命の発光スペクトルが観測されている [1-3]. この発光は以前の著者らの Tamm-Dancoff CI ならびに Spin-Orbit CI の計算により金属内遷移ならびに金属配位子間電荷移動型遷移の合さった特徴を持つということが示されている [4]. 最近著者の一人である吉村により, 上記の系に加え Tc の金属コアをもつ錯体  $[(\text{Tc}_6\text{S}_8)\text{Br}_6]^{4-}$  が合成された. この錯体は現在のところ発光現象は見い出されていないが, 構造がほぼ同じであることから, 電子構造や励起状態の特徴の詳細に興味を持たれている.

そこで本研究では,  $[(\text{Tc}_6\text{S}_8)\text{Br}_6]^{4-}$  (以下 Tc 錯体) 錯体の基底状態ならびに励起状態の電子構造を理論的に調査し遷移スペクトルの計算を行う事で, Tc 錯体の特徴を理解することを第一の目的とした. 更には, その結果を Mo と Re の6核錯体の理論計算と比較することで, Mo とは原子番号が1つ, Re とは1周期分異なる周期表上の特徴がそれぞれの錯体の結合や遷移の仕方とどの様な関係があるか, について議論することとした.

## 【計算】

X 線構造解析から得られている Tc 錯体の分子構造を用い, イオン結晶場の環境下を対象とした. 陰イオンの原子価電子のみあらわに考慮し, 内殻電子についてはモデルポテンシャル法を利用することで, 周囲のイオンからの影響は Evijén の結晶場の方法により計算に取込んだ. なお結晶場ならびに陰イオンの対称性から  $C_i$  での取り扱いを行っている. 基底状態に対しては SCF ならびに SDCI 計算を行なった. この際, 周囲の結晶場における各原子の電荷と SCF 計算によって得られた原子ポピュレーションからの電荷が一致するように繰返し SCF 計算を行なった. その後, 電子配置からの 1 電子励起配置のみ

を考慮する Tamm-Dancoff CI 計算を各対称性に対し行なった. 計算した状態数は  $^1A_g$ ,  $^1A_u$ ,  $^3A_g$ ,  $^3A_u$  についてそれぞれ 30, 80, 30, 80 である. 最後に重原子を含むことによる相対論的效果を見積もるために Tc 原子の  $d$  軌道にのみスピン軌道相互作用を半経験的に取り込んだ Spin-Orbit CI 計算を行った. Spin-Orbit CI を除き計算はすべて Alchemy II にて行なった. 比較対象の系としては以前に研究対象とした  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Br}_6]^{4-}$ ,  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{Cl}_6]^{4-}$ ,  $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$  を選択した. (以下それぞれ, Re-Br 錯体, Re-Cl 錯体, Mo 錯体と参照する)

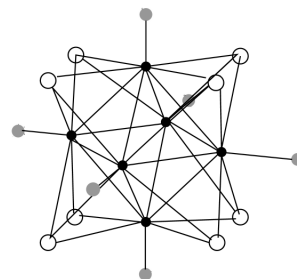


図 1:  $[(\text{M}_6\text{X}_8)\text{Y}_6]^{n-}$  の構造. それぞれ黒丸は金属 (M) を, 白丸は架橋配位子は (X), 灰色は軸配位子 (Y) を示す.

## 【結果】

SDCI 計算の各 CSF の重みならびに自然軌道の占有数の結果から、Tc 錯体の基底状態の波動関数の主要部分は SCF 配置のみで記述されるとの結果を得た。他の錯体でも同様の結果となった。表 1 に各錯体について原子ポピュレーションの結果を示す。Tc 錯体では Re 錯体に比較し金属部分の電荷が 1 原子当り絶対値で 0.12 程度、架橋配位子では 0.02 程度、軸配位子でも 0.09 程度減少していることが分かった。

表 1: 原子ポピュレーションによる各原子の正味の電荷

	金属	架橋	軸
Tc 錯体	0.43	-0.49	-0.45
Re-Br 錯体	0.55	-0.51	-0.54
Re-Cl 錯体	0.56	-0.52	-0.54
Mo 錯体	0.65	-0.38	-0.48

図 2 に、Tc 錯体の各 SCF 軌道エネルギーならびに軌道ポピュレーションを示す。HOMO 付近の軌道では架橋配位子ならびに軸配位子のポピュレーションが大半を占めており、LUMO 付近の軌道は Tc に多く局在していることが分かった。

図 3 に、Tc 錯体の Tamm-Dancoff CI によって得られた、 $^1A_g$  基底状態から  $^1A_u$  励起状態への振動子強度を示す。図 2 にから分るように、HOMO, LUMO 付近ではエネルギー的に非常に近接した大量の軌道が存在している。これが原因となり、図に現われる多くの 1 電子励起状態が近接したエネルギーを持っている。500nm 付近に極大を持つが 300nm 付近から長波長側に徐々に振動子強度が減少しており、900nm 付近に最低励起状態がある。これは全体としては Mo の錯体に似たプロファイルとなっている。

Tc 錯体の基底状態の詳細な特徴解析ならびに Spin-Orbit CI の計算結果や解析、他の錯体との比較の詳細については当日報告する。

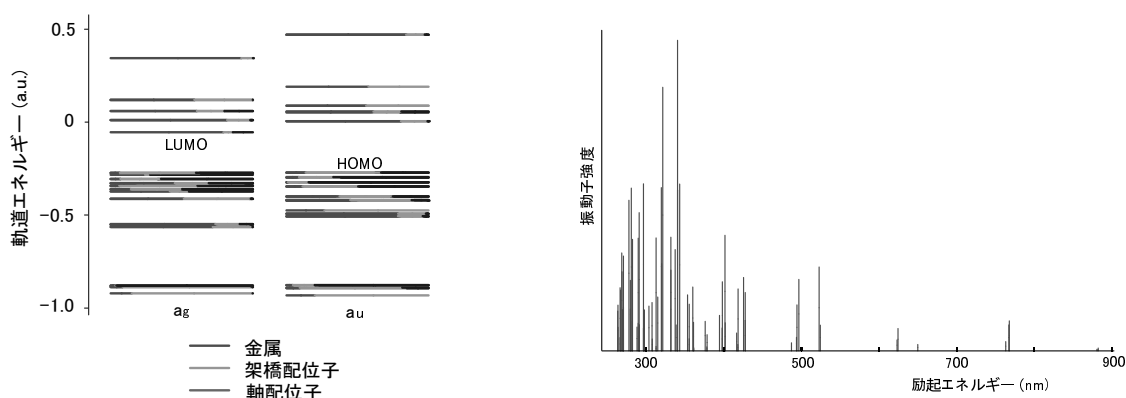


図 2: Tc 錯体の軌道エネルギーならびに軌道ポピュレーション (0.5a.u. 以下の軌道のみ示す)

図 3: Tc 錯体の  $^1A_g$  基底状態から  $^1A_u$  励起状態への振動子強度

## 【参考文献】

1. J.A. Long, *et.al. J.Am.Chem.Soc.* **118**, 4603 (1996).
2. T. Yoshimura, *et.al. Chemistry Letters* **1999**, 697.
3. T. Yoshimura, *et.al. Chemistry Letters* **1999**, 1121.
4. H. Honda, *et.al. J.Chem.Phys.* **114**, 10791 (2001).