

鉄ピコリルアミン錯体についての多参照電子状態計算

(京大院・理*,分子研**) ○藤元栄介*、倉重佑輝**、柳井毅**、安藤耕司*

【序】

近年、遷移金属を含む錯体に関して、異なるスピン状態間のエネルギー差に関する研究¹⁾が活発に行われている。電子状態計算を用いてスピン状態間のエネルギー差を正確に見積もることは難しいとされている。

今回、我々は遷移金属錯体の一種であり、温度変化や光照射によってスピン状態が **singlet** から **quintet** に変わり得る、鉄ピコリルアミン錯体(図 1)について多参照電子状態計算を行った。

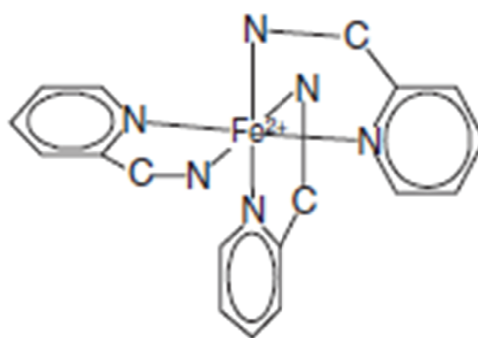


図 1. 鉄ピコリルアミン錯体の構造

遷移金属錯体の電子状態には、**d** 軌道の擬縮退により多配置性が重要になる。また、それと同時に動的電子相関を取り入れなければならないとされている。

そこで、近年開発された密度行列繰り込み群法を用いた **DMRG-CASSCF** 計算²⁾に注目した。**DMRG-CASSCF** 計算では、非常に大きな **active space** を取って計算することができる。

異なるスピン状態間 (**singlet** と **quintet**) のエネルギーギャップについて、**CASPT2** 計算と **DMRG-CASSCF** 計算といった多参照の理論などにて比較を行う。

【方法】

電子状態計算は、**singlet** と **quintet** それぞれ X線回折実験から得られた構造について計算を行った。基底関数は、鉄については有効内殻ポテンシャルである **Stuttgart** を、配位子には **6-31G***基底関数を用いた。なお、プログラムは **Molpro** を用いた。

CASPT2 計算における **active space** には、鉄原子の **3d** 軌道だけでなく、**3d** 軌道を取り囲むようにして存在する **4d** 軌道(図 2)や、鉄原子と配位子の窒素原子が σ 結合した軌道(図 3)も含める。結局、**active space** には **5** 個の **3d** 軌道と、**5**

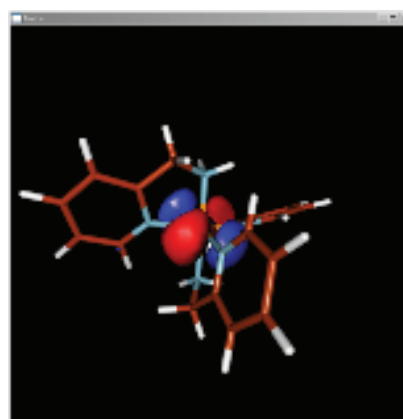


図 2. 鉄原子の 4d 軌道

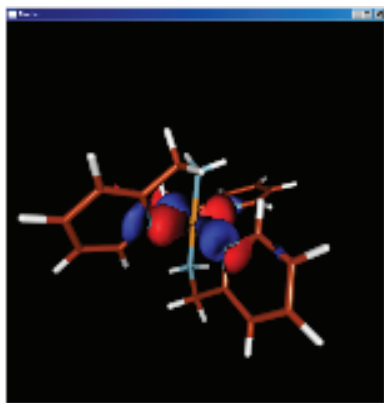


図3. 鉄と配位子間の σ 軌道

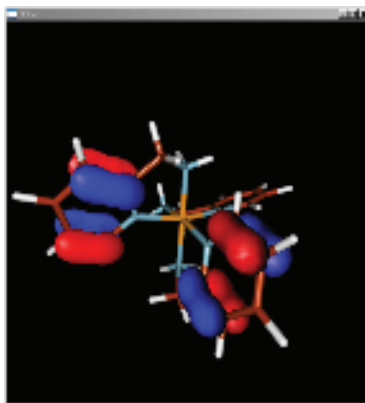


図4. 配位子の π 軌道

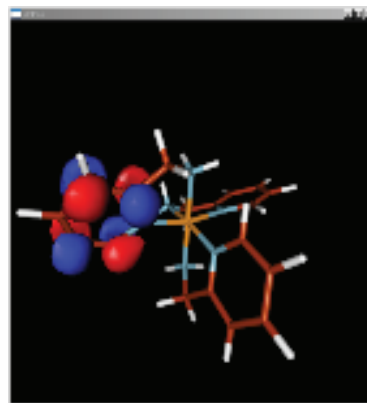


図5. 配位子の π^* 軌道

個の 4d 軌道と、2 個の σ 軌道の合わせて 12 軌道を取る。

また、DMRG-CASSCF 計算では、この 12 軌道に加えて、配位子の π 軌道(図 4)と π^* 軌道(図 5)をそれぞれ 6 軌道ずつ active space に入れ、計 24 軌道を取って計算する。

【結果および考察】

表 1 に active space の数を変えて singlet と quintet のエネルギーギャップである ΔE_{HL} (singlet から見た quintet のエネルギー) を計算した結果を載せる。本来、singlet の方が quintet よりわずかに安定であるが(鉄ピコリルアミン錯体の結晶は、室温付近で singlet 相から quintet 相へと相転移を起こすため。)、この CASPT2 の結果ではそうはなっていない。

	$\Delta E_{HL}(\text{cm}^{-1})$
CASSCF(6,5)	-21600
CASSCF(10,12)	-12444
CASPT2(10,12)	-6785

表 1. 計算結果

だが、active space を広く取ることによってエネルギー差は大幅に改善されている。また、動的電子相関を取り入れることでも改善が見られることがわかった。

このことから、膨大な配置数を考慮に入れることができる DMRG-CASSCF や、それに動的電子相関を取り入れることで、異なるスピン状態間のエネルギー差をうまく説明できることが期待される。

当日は、DMRG や他の結果についても詳しく言及する。

【参考文献】

- 1) K.Pierloot,S.Vancoillie et al;J.Chem.Phys.**125**,124303(2006)
- 2) Y.Kurashige and T.Yanai ,J.Chem.Phys **130**, 234114 (2009)