

MRCPA 法による 2 核錯体 $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 及び $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ の

電子状態に関する理論的研究

(北大院理¹・九大総合理工²) ○田中皓¹・関谷雅弘^{1*}・

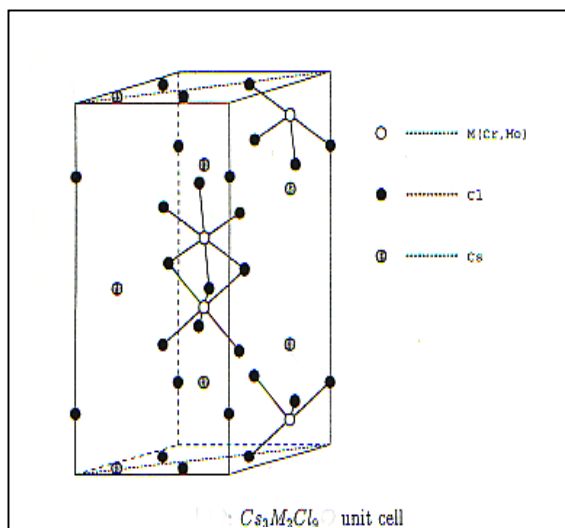
多和田宜浩¹⁺・三好永作²

^{*}) 現苫小牧駒沢大、⁺) 現東大院工

【序】我々は MRCPA 法を開発し、電子相関が強く効くため、小さくはあるが記述が容易でない分子に、この方法を適用して困難な問題を解決してきた。MRCPA 法は大きさに関する無矛盾性(size consistency)を保証するほか、その定式が state universal な手法ゆえ、最低エネルギー状態だけでなく同じ規約表現の第 2、第 3 状態も同時に求め得る特徴を有している。MRCPA の解は連立線型方程式を解くことによるが、線型方程式は永年方程式に比べ、安定して解を得ることが容易でないことがある。これまでは線形変分によって線型方程式の解を得る手法を採用していたが、この手法は確実に収束に向かうが大変遅い。今般、前処理付共役勾配法の算法を取り込んだ新たなコードを作成、困難な場合には両者を組み合わせて解く戦略を立て、大きな系に適用をすることにした。

2 核錯体 $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ の励起スペクトルの帰属は不明確なままである。これを MRCPA によって解明することが研究の主目的である。同じ価電子系の $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ はスペクトルの帰属が明確になっているが、その励起エネルギーのスペクトルは $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$ のそれと大きく異なる。電子構造の違いを反映すると考えられるが、違いの比較検討もねらいの一つである。

【方法】三好、酒井による Model Core Potential を用い、最低状態 CASSCF 及び平均の CASSCF によって MO と参照関数を決め、これによって MRCPA 計算を行った。両錯イオンはともに結晶中にあり unit cell は次ページの図に示す。 $\text{M}_2\text{Cl}_9^{3-}$ 以外の unit



cell 中のイオン及びそれを取り囲む 9x9x5 の unit cell 中のイオンは結晶場を与える点電荷として扱った。これには鎗脇によるコードを用いた。

【結果】この錯イオンは O_h 環境下の単核錯イオンが 3 個の配位子を共有する形をとる。単核錯イオン中の d^3 の状態は下図に示す様

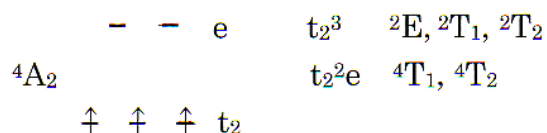
になる。 $Cr_2Cl_9^{3-}$ は二つの金属間の相互作用が弱く、ほとんど単核イオンの電子構造の組み合わせで記述できる。

以下にまず $4A_2 \times 4A_2$ で表される状態のエネ

d^3 in O_h

ground state

excited states

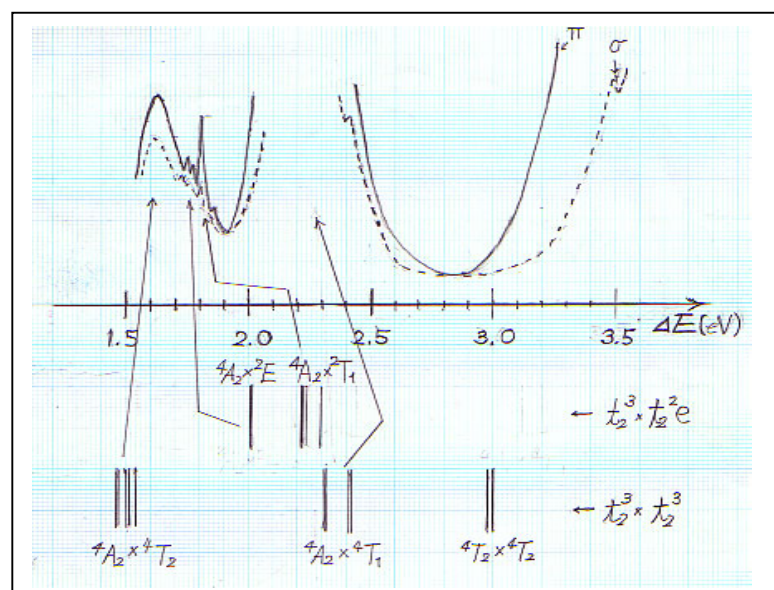


ルギー分裂を比較する。 $Cr_2Cl_9^{3-}$ に比べて $Mo_2Cl_9^{3-}$ のエネルギー分裂は大きい。これ

$4A_2 \times 4A_2$ 状態間のエネルギー分裂(cm^{-1})

	$1A_1'$	$3A_2''$	$5A_1'$	$7A_2''$
$Cr_2Cl_9^{3-}$	0.0	4.2	12.1	22.2
$Mo_2Cl_9^{3-}$	0.0	788(obs.830)	2530	8630

は $Mo_2Cl_9^{3-}$ が $Cr_2Cl_9^{3-}$ に比べて covalency が強いことを反映している。 $Mo_2Cl_9^{3-}$ の $1A_1' - 3A_2''$ 分裂の実験値との一致も良い。



$Cr_2Cl_9^{3-}$ の吸収スペクトルと計算によるエネルギー位置の比較を示す。スペクトルは単核錯体の状態記述の組み合わせによって解釈される。

$Mo_2Cl_9^{3-}$ については当日報告する。