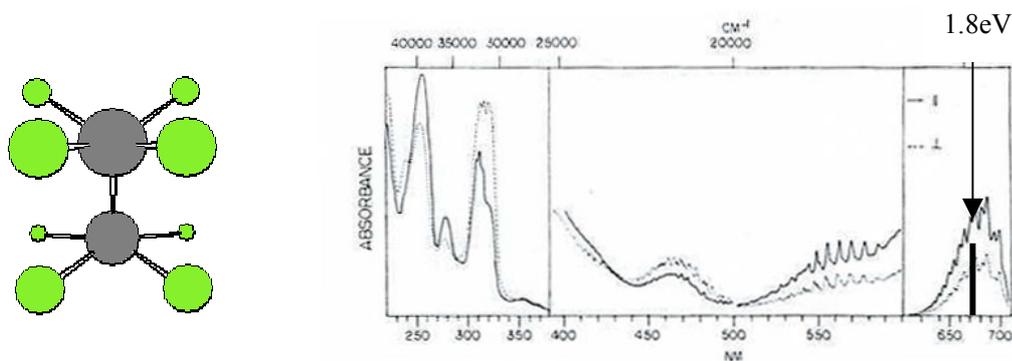


[Re₂Cl₈]²⁻分子系の基底・励起状態に関する理論的研究(東大院工^a、JST PREST^b) ○羽根慎太郎^a、中嶋隆人^{a,b}、平尾公彦^a

【序】1965年、[Re₂Cl₈]²⁻分子系においてはじめて、 δ 結合を含む金属間の四重結合が見つかった¹。この四重結合は1つの σ 結合(Reの5d_{z²}軌道から生成)、2つの π 結合(Reの5d_{xz}軌道から1つ、5d_{yz}軌道から1つ生成)、および1つの δ 結合(Reの5d_{xy}軌道から生成)から成り、Reの5d_{x²-y²}軌道はClとの結合に使われている。図1に[Re₂Cl₈]²⁻分子の構造を、図2に[Re₂Cl₈]²⁻分子系の電子スペクトルを示す²。

図 1. [Re₂Cl₈]²⁻の構造

これまで、電子スペクトルの同定を行うためにさまざまな実験や計算が試みられてきた。しかし、その同定結果は各報告において異なっている。特に、1.8eVに観測される最初の大きなピークの同定については、実験と計算の間に顕著な違いがある。このピークは実験では δ - δ^* (¹A_{1g}-¹A_{2u}) 許容遷移と同定されるが、計算では0.87eV³または3.20-3.384eV^{4,5}と算出されてきたのである。これまで用いられてきた計算方法は拡張Huckel法、X α 法、ECPを用いた*ab initio*計算などであった。All-electronの*ab initio*計算は最近になってようやく1つ報告された。この計算では、 δ - δ^* (¹A_{1g}-¹A_{2u}) 遷移は2.03eV⁶と算出された。そこで本研究では、[Re₂Cl₈]²⁻分子系に対してより高精度なall-electronの*ab initio*計算を行い、電子スペクトルの同定を試みる。また、同様の計算を類似の系である[Mo₂Cl₈]⁴⁻分子系と[Tc₂Cl₈]³⁻分子系についても試みる。

【計算方法】構造はX線回折による実験値を用いた。重原子を含む系なので、相対論効果を3次のDouglas-Kroll(DK3)法により取り入れる。また、電子相関効果をCASPT2法により考慮する。基底関数は本研究室で開発された相対論的基底関数を用いた。そのexponentを用い、分子計算に適用するため、すべての原子について比率2.5のeven-temperedによって0.01を下らないところまでexponentを増やした。これとDK3法により最適化したANOタイプの縮約係数を用いた。得られた基底関数は、Re: (29s26p15d12f6g)/[8s7p5d3f1g]、Cl: (18s13p6d)/[5s4p2d]となる。CASSCF計算のactive spaceには、14軌道に20電子を配置(20e14o)する。このactive spaceにはRe-Reの結合に使われる5d_{z²}、5d_{xz}、5d_{yz}、5d_{xy}軌道すべてと、Clの3p軌道の一部が含まれる。CASPT2計算のcore軌道は、Reは3d軌道まで、Clは1s軌道までとした。

【結果と考察】まず Hartree-Fock 計算を行ったが、四重結合を記述することはできなかった。また、B3LYP による構造最適化計算を行ったところ、Re-Re の距離が実験値の 2.222 Å に対し、2.521 Å と大きめに算出された⁷。以上の 2 点から、四重結合の記述には多配置計算が必要であると示唆される。これは、過去の研究でもいわれてきたことである。これに対して、CASSCF、CASPT2 計算では四重結合を記述することができた。基底状態に大きく寄与する配置は、Hartree-Fock 配置 [...(σ)²(π)⁴(δ)²(δ*)⁰...] (66%)、HOMO-LUMO の 2 電子励起配置 [...(σ)²(π)⁴(δ)⁰(δ*)²...] (19%) であった。表 1 に [Re₂Cl₈]²⁻ の spin-free レベルにおける CASSCF、CASPT2 計算による d-d 遷移エネルギーの一部を過去の研究と併せて示す。

表 1. [Re₂Cl₈]²⁻ の spin-free レベルにおける d-d 遷移エネルギー (eV)

Exp.	Bursten ³	Hay ⁴	Blaudeau ⁵	Gagliardi ⁶	本研究	本研究	
	X α	GVB-CI	MCSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2	
¹ A _{1g} → ¹ A _{2u} (δ-δ*)	1.8	0.87	3.20	3.384	2.03	3.03	1.69
¹ A _{1g} → ³ A _{2u} (δ-δ*)	————	0.45	0.75	0.435	————	0.40	0.32
¹ A _{1g} → ¹ A _{2u} (π-π*)	4.9	3.90	7.48	————	4.56	5.69	3.83
¹ A _{1g} → ³ A _{2u} (π-π*)	————	3.54	3.84	————	————	3.64	2.98

まず δ-δ* (¹A_{1g}-¹A_{2u}) 遷移エネルギーに注目する。この遷移はこれまで、Bursten の計算では 0.87 eV、Hay や Blaudeau の計算では 3.2-3.38 eV と、いずれも実験値との違いは 1 eV 以上であった。しかし、本研究においては実験値との違いは 0.1 eV となる。これは最近になって報告された Gagliardi による all-electron の計算と同じ同定結果となる。しかし、本研究の結果と Gagliardi の結果には違いもいくつかある。その 1 つである π-π* (¹A_{1g} → ¹A_{2u}) 遷移エネルギーは、本研究では 3.83 eV となるのに対し、Gagliardi の研究では 4.56 eV である。この原因は、active space の違いにある可能性が高い。図 2 に示すスペクトル全体の spin-orbit coupling まで含めた同定結果と詳しい考察、および [Mo₂Cl₈]⁴⁻ 分子系と [Tc₂Cl₈]³⁻ 分子系の結果については当日発表する。

【参考文献】

- (1) F. A. Cotton *Inorg. Chem.* **4**, 334 (1965)
- (2) W. C. Troglor, H. B. Gray *Acc. Chem. Res.* **11**, 232 (1978)
- (3) B. E. Bursten, F. A. Cotton *et al* *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3082 (1983)
- (4) P. J. Hay *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7007 (1982)
- (5) J.-P. Blaudeau, R. B. Ross *et al* *J. Phys. Chem.* **98**, 7123 (1994)
- (6) L. Gagliardi, B. O. Roos *Inorg. Chem.* **42**, 1599 (2003)
- (7) F. A. Cotton, B. A. Frenz *et al* *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2768 (1976)