

○鈴木 哲\* (計算化学工房)、大嶋正人(東京工芸大工)

昨年度の春季および秋季年会において、分子軌道理論に基づく波動関数の解析から、d<sup>6</sup>配置鉄錯体のd電子スピン配置がどのように記述できるかを考察した。本報告では、同様のアプローチによりd<sup>5</sup>配置鉄錯体のd電子スピン配置の考察を行った。

**計算および解析方法** 半経験的分子軌道法パッケージ Scigress MO Compact のPM5法を用いて鉄錯体のUHF近似構造最適化計算を行い、最適化幾何構造および基底状態波動関数を求めた。PM5法では鉄原子にかかわる基底AOとして、9個の(d, s, p)価電子AOが考慮されている。電子が占有されているすべての分子軌道について、各基底AOのLCAO係数の二乗の総和を求めることにより、各基底AOにおける $\alpha$ および $\beta$ 電子のポピュレーションを求めた。d基底AOの $\alpha$ 、 $\beta$ ポピュレーション差の総和から不対電子数 $N$ を見積もった。この $N$ の値を用いて、スピンオンリーの式に基づく磁気モーメントの理論値を算出した。

**結果と考察** d<sup>5</sup>鉄錯体の計算結果を次表に示した。表には対応するFe(II)錯体の結果も併記した。実測値から低スピンと帰属されている表中上位7種類の錯体は、波動関数から見積もられた不対電子数

磁気モーメント	Fe(III)錯体 ( $\mu / \mu_B$ )					Fe(II)錯体 ( $\mu / \mu_B$ )			
	$N$	理論値	帰属	実測値(温度/K)	$\theta / K$	$N$	理論値	帰属	実測値
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1.00	1.73	LS	2.25(300)	-18	0.00		LS	反磁性
[Fe(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1.05	1.79	LS	2.45(300)	-57	0.00		LS	反磁性
[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1.01	1.74	LS	2.40(300)	-27	0.00		LS	反磁性
[Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	1.02	1.76	LS	2.40(300)	-18	0.02		LS	反磁性
[Fe(terpy) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	1.01	1.74	LS	2.16(300)		0.93	1.65		
[Fe(bpy) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>1+</sup>	1.01	1.74	LS	2.43(300)		1.07	1.81		
[Fe(phen) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>1+</sup>	1.01	1.74	LS	2.43(300)		1.79	2.60	HS	
[Fe(R <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] R=Me	2.01	2.84	HS	4.9(400)	2.2(82)				
[Fe(TPP)] <sup>1+</sup>	2.13	2.97	HS	5.0(298)	低下	1.88	2.70	HS	
[Fe(OEP)] <sup>1+</sup>	1.81	2.63	HS	4.8(295)	低下	1.88	2.79	HS	
[Fe(pc)] <sup>1+</sup>	1.85	2.67	HS			1.85	2.67	HS	3.9

が約1となっており、従来の帰属と一致した結果が得られた。磁気モーメントの実測値から高スピン配置と帰属されている表中下位4種の錯体は、いずれも $N \approx 2$ となり、電子状態計算に基づく解析結果も高スピン配置を支持する結果が得られた。本研究の解析法に基づいて見積もられた不対電子数から推算された磁気モーメントの値は、一般に実測値よりかなり小さい。しかしながら、分子軌道計算で求められる電子状態波動関数には温度の効果を含んでいないことを考え合わせると、低温の測定結果により近い値が得られていることは、むしろ妥当な結果だと考えられる。

\*信州大学名誉教授