

1P081

希土類サンドイッチ錯体における電子相関と振電相互作用の相関に対する理論的研究

(慶大理工¹、JST-CREST²) 増田 友秀¹、細谷 夏樹¹、中嶋 敦^{1,2}、藪下 聡¹

【序】希土類サンドイッチ錯体 $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ は、希土類金属 Ln (2 価、3 価) と環状 8 電子系の 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン C_8H_8 (以後、COT) から成るイオン結合性の錯体である。量子化学計算により、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の Ln 金属は形式電荷 +3 価を取ると報告されている¹⁾。実験結果からは、 Ln 金属は一般に +3 価を取るが、 Ln が Eu, Yb の場合は 4f 電子を 7 個、14 個含み半閉殻電子構造、あるいは閉殻電子構造のために +2 価を取り、このため、これらの光電子スペクトルの形状は他のものと異なると報告されている²⁾。本研究では、 Ln が $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ の錯体に関して、中心金属の強い動的電子相関効果に着目した電子状態の解析を行うことにより、 Ln が Eu, Yb の場合、基底状態における中心金属の形式電荷は用いる計算方法を強く反映し、定性的にも誤った電子状態予測を与える可能性があること、またその原因を明らかにした。さらに、中心金属の形式電荷の影響による錯体の幾何構造の対称性の低下についても振電相互作用の観点から検討した。

【計算方法】 Gaussian03 で、汎関数 B3LYP の DFT 法、UHF 法、MPn 法および CC 法により計算を行い、また GAMESS で、状態平均(SA-)CASSCF、MCQDPT 法によって計算を行った。COT には D95 を、 Ln 原子には、Stuttgart/Koeln グループによる basis set および ECP(4f VALENCE、4f CORE) を

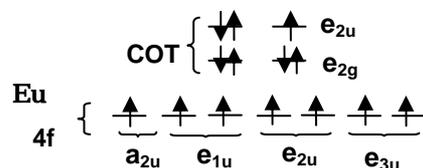


図 1 active space と Eu^{2+} のときの電子配置 (D_{8h} 構造)

用いた。CASSCF 法については、図 1 の 11 軌道を活性軌道として選択した。 $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$ では、8 重項になる Sm^{+2} 価、6 重項になる Sm^{+3} 価の場合を考えて、それぞれ 7 および 11 状態を含む計算を行った。 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ が 9 重項になる Eu^{+2} 価、7 重項になる Eu^{+3} 価の場合を考えて、状態平均にはそれぞれ 4 および 11 状態を含む計算を行った。また、 $\text{Yb}(\text{COT})_2^-$ では、2 重項になる Yb^{+2} 価、+3 価の場合を考えて、計 11 状態を含む計算を行った。

【結果及び考察】中心金属の形式電荷についての検証を行うために、4f VALENCE の ECP を用いて計算を行った。図 2 のように、 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ の電子基底状態における Eu の形式電荷として、状態平均 CASSCF 法は、+3 価を、MCQDPT 法は +2 価を予測し、計算方法に依存した結果が得られた。また、両状態とも、電子状態がほぼ単一配置理論で記述できることが確認できたので、MPn 法や CC 法などを適用して検討を行った。 $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$ についても同様に計算を行った。幾何構造は、中心金属が +2 価の状態には D_{4h} 構造、+3 価の状態には D_{8h} 構造として計算を行った。

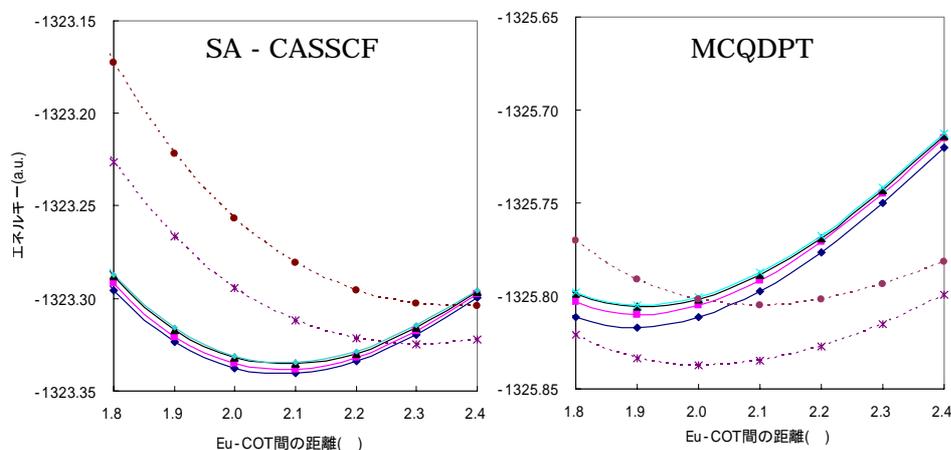


図 2 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ のポテンシャル曲線 (D_{8h} 構造、実線; +3 価 破線; +2 価)

は D_{4h} 構造、+3 価の状態には D_{8h} 構造として計算を行った。図 3、4 のそれぞれに、 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ 、 $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$ について、4f 電子が関与する、 Ln^{2+} から Ln^{3+} へのイオン化エネルギー (IP) の再現性と、

$E(=E(+3) - E(+2))$ との相関を示す。また、 $\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ の $\text{IP}(\text{Expt.})$ は、それぞれ 24.92、23.4(eV)である³⁾。

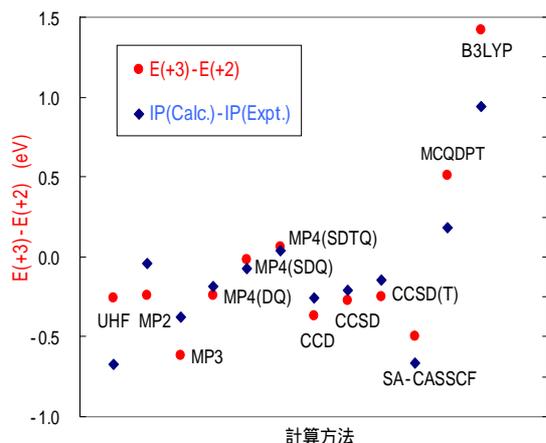


図3 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ の E とEuイオンのIP再現性との相関

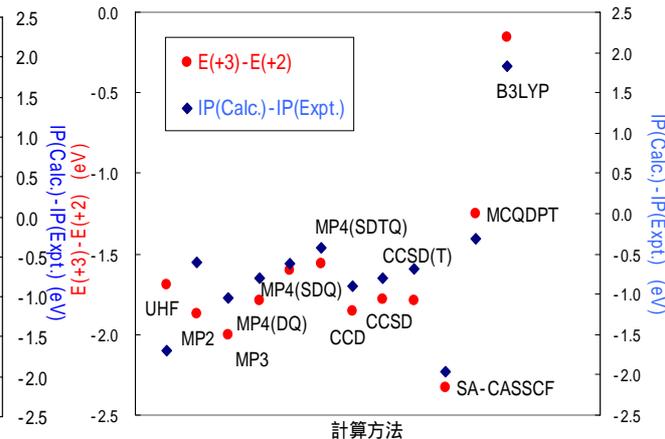


図4 $\text{Sm}(\text{COT})_2^-$ の E とSmイオンのIP再現性との相関

上の計算結果より、特に4f電子の占有数が異なる状態間の相対安定性と、動的電子相関効果の取り込みの間に明確な相関があることが分かる。一般に Ln^{2+} は Ln^{3+} に比べ余分の4f電子を含むため、4f殻内および内殻5s, 5p殻との動的電子相関は Ln^{2+} の方が大きい。したがってこの効果を過小評価する計算方法は、 Ln^{2+} Ln^{3+} のIPを過小評価してしまう。つまり、図3, 4は、各計算方法による、Ln金属の動的電子相関効果の評価の違いが、錯体の電子状態計算に強く反映されることを示している。これは、 $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ がイオン結合性の高い錯体であり、その電子が中心Ln金属上とCOT上に強く局在化していることや、COT上の電子に比べてLn金属上の動的電子相関効果が大きいことに起因している。以上の解析から、Euの場合、実験的IPをほぼ再現するMCQDPT法やMP4(SDTQ)法による $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ の結果が最も信頼性が高く、Euの形式電荷+2価が基底状態、+3価は励起状態であると結論付けることが出来、実験結果²⁾を支持するものである。さらに、 $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ 系の正しい電子状態の記述には、Ln原子の動的電子相関効果の正確な評価が必要不可欠であることが分かった。

$\text{Sm}(\text{COT})_2^-$ に関しても、 E とIPの評価は相関するが、 Eu^{2+} の場合に比べてIPは小さいため、相対的に中心金属の形式電荷+3価の状態が安定であり、計算方法依存性は現れないことが分かる。また、詳細は当日報告するが、 Yb^{2+} のIPは25.05(eV)³⁾で、 Eu^{2+} の場合と同様の議論で、 $\text{Yb}(\text{COT})_2^-$ に関しても、動的電子相関効果を十分取り込むことで、初めて正しい電子状態が記述できることが分かった。

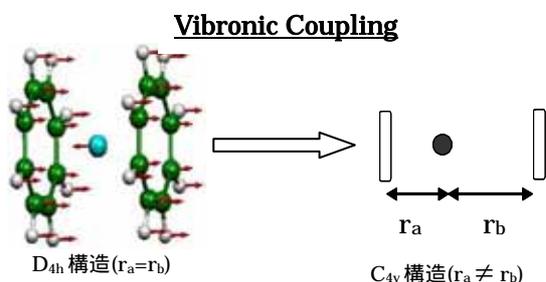


図5 基準振動 A_{2u} との振電相互作用による構造対称性の低下

次に錯体の幾何構造に関する検証を行った。中心金属の形式電荷が+2 価である、 $\text{Eu}(\text{COT})_2^-$ 、 $\text{Yb}(\text{COT})_2^-$ の場合には、 D_{8h} 構造における e_{2u} 、 e_{2g} 軌道由来の4 軌道の近縮重に基づき、構造対称性を低下させる基準振動モード A_{2u} との振電相互作用の結果、 D_{4h} 構造から C_{4v} 構造へ対称性の低下が起こる可能性がある。振電相互作用の評価は計算方法に依存し、このため、安定幾何構造も計算方法依存性を示す。これらの詳細は、光電子スペクトルの再現と共に当日報告する。

【参考文献】

- 1) Liu, W.; Dolg, M.; Fulde, P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1067
- 2) Kurikawa, T.; Nakajima, A.; Kaya, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11766
- 3) W.C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements* (NSRDS - NBS 60, Washington, DC, 1978)