

## 2P137

### 遷移金属化合物のイオン化スペクトルに関する理論的研究

(<sup>1</sup>分子科学研究所・<sup>2</sup>計算科学研究センター・<sup>3</sup>量子化学研究協会・<sup>4</sup>JST CREST)

○福田良一<sup>1,4</sup>・江原正博<sup>2,1,4</sup>・中辻博<sup>3,4</sup>

紫外光電子分光(UV-Photoelectron spectroscopy, UPS)や、ペニングイオン化分光により観測されるイオン化スペクトルは、原子分子や材料などの価電子の電子状態を直接観測する方法であり、分析法として広く用いられている。観測されるイオン化エネルギーは、Koopmans' theoremにより、計算により求められる分子軌道エネルギーと理論的に関連付けられているが、定量的な理論計算により、スペクトルを帰属し、電子状態に関する緻密な議論を行うためには、電子相関の効果と軌道緩和の効果を考慮することが必要である。特に、遷移金属化合物の場合、こうした効果が非常に重要であり、Koopmans' theorem では、定性的な準位の順序でさえ、正しく記述出来ないことが多い。遷移金属化合物のイオン化スペクトルの正確な帰属とそれに基づく電子状態の議論のためには、電子相関とイオン化に伴う軌道緩和を正しく取り込んだ高精度な理論が必要であり、我々が開発している、SAC/SAC-CI 法は、そのような理論であり、その遷移金属化合物イオン化スペクトルへの応用について報告する。

#### 【理論】

SAC-CI 法は、分子の中性基底状態を、クラスター展開法(Symmetry-adapted cluster, SAC)により記述し、

$$|\Psi_{\text{SAC}}\rangle = \exp S|0\rangle \quad (1)$$

イオン化状態は、電子相関を含む SAC 波動関数にイオン化演算子  $R$  を作用させることで、CI 型の固有値問題として取り扱う(SAC-CI)。

$$|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle = R \exp S|0\rangle \quad (2)$$

中性基底状態・イオン化状態をバランス良く記述でき、電子相関-軌道緩和の相互の効果を演算子の積として取り込むことが出来る。また、比較的大きな分子も精度良く取り扱えるような、理論・プログラムの開発も行われている。[1]

#### 【結果】

図1に鉄ペンタカルボニル( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )のUPS観測結果とSAC-CIによる計算結果(垂直線)を示す。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、代表的な鉄化合物であり、その電子状態に関して、多くの研究がなされている。スペクトルの特徴は、低エネルギー領域(>10 eV)に弱い二本のピークが観測され、14 eV以上に多数の状態の重なりからなるピークが見られる点である。低エネルギー側は3d電子のイオン化、14 eV以上はカルボニルからのイオン化として、定性的には説明される。SAC-CIの計算結果は、実験スペクトルを良く再現した。特に低エネルギーの二つの状態( $1^2E'$ ,  $1^2E''$ )には、1電子イオン化と同時に配位子-金属間の電荷移動に相当する1電子励起からなる、[(1電子イオン化) + (1電子励起)]の2電子過程が大きな割合で混ざってくる。これらは、軌道緩和を記述しており、軌道緩和と電子相関の記述が非常に重要であった。Koopmans' theoremとの差は、電子状態に大きく依存し、 $1^2E'$ 状態では、1.5 eV、 $1^2E''$ では、3.9 eVであった。単純にイオン化エネルギーをシフトさせるだけでは、この違いは説明出来ず、電子状態を詳細に議論する

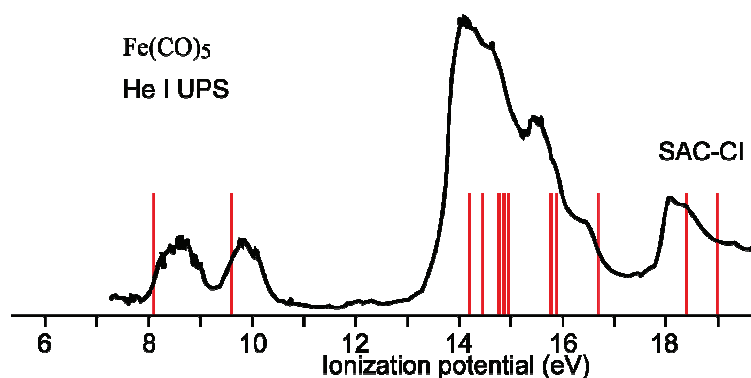


図1 :  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ イオン化スペクトルとSAC-CI計算結果

ためには、SAC-CI 法の様な高精度理論が不可欠である。

図2にピアノ椅子型、ハーフサンドイッチ化合物である、シクロペンタジエニルコバルトビスカルボニル ( $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ )のUPS観測結果と、SAC-CIによるイオン化エネルギーの計算結果を示す。この化合物のスペクトルは、11 eV以下に幾つかの状態からなる構造が見られ、また13~16 eV、18 eVに強いピークが見られる。SAC-CIの計算結果は、少し低エネルギー側に計算されているものの、実験結果を良く再現した。表1に計算結果の詳細と、Koopmans' theorem, UPSとの比較を示す。7.8 eV付近のピークは2つの状態からなり、主にCp( $\pi$ )電子(Cp= $\text{C}_5\text{H}_5$ )のイオン化であるが、3d電子の寄与も混じる。8~9eVに1つの状態、10 eV付近には3つの状態が計算された。これらの状態は、 $2^2A''$ 状態を除いて、Koopmans' theoremからの差が非常に大きく、Koopmans' theoremが定性的にも破綻していることが分かる。この付近の状態は、Cp, CO, Co(3d)の結合性電子からの寄与であり、またそれら電子状態の違いが、緩和の大きさや電子相関と関わるため、SAC-CI法の様な高精度の理論に基づかなければ、信頼できる帰属を与えることすらできない。13-16 eVのピークは主にCOに帰属されるが、Cp( $\sigma$ )からのイオン化状態も重なって表れている。また、18 eVのピークは、Cp( $\sigma$ )からのイオン化に帰属された。ハーフサンドイッチ化合物は、フェロセンの様に緩和が非常に重要であったが[2]、さらにより複雑な特徴を持っている。

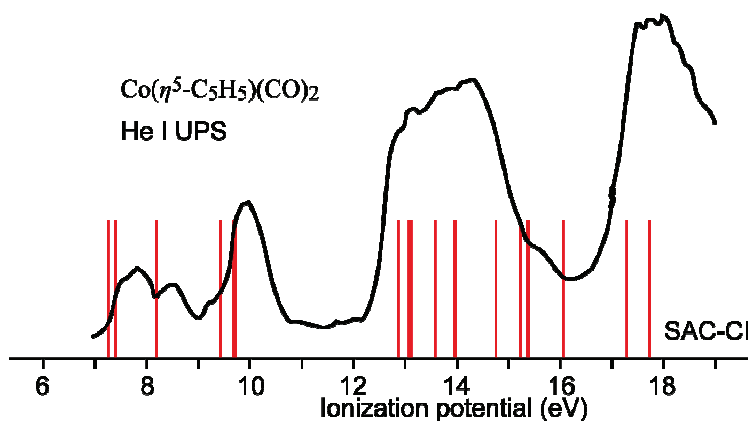


図2 :  $\text{CoCp}(\text{CO})_5$ イオン化スペクトルとSAC-CI計算結果

[1] R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128**, 094105 (2008).

[2] Ishimura, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6533 (2002).

表1  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ イオン化エネルギー(IP)と各状態のイオン化主配置

State	SAC-CI			Koopmans	UPS
	IP (eV)	main confg.	Nature	IP (eV)	IP (eV)
$1^2A'$	6.81	$28a'(0.83)+26a'(0.41)$	Cp( $\pi$ )	8.07	7.6
$2^2A'$	6.95	$27a'(0.86)$	3d+Cp( $\pi$ )	11.63	7.9
$1^2A''$	7.74	$16a''(0.90)$	3d+CO( $\pi^*$ )+Cp( $\pi$ )	12.32	8.5
$3^2A'$	8.97	$25a'(0.75)-24a'(0.37)$	3d+CO( $\pi^*$ )+Cp( $\pi$ )	13.79	9.3
$2^2A''$	9.22	$17a''(0.95)$	Cp( $\pi$ )	9.52	10.0
$4^2A'$	9.27	$26a'(0.82)-28a'(0.44)$	3d+CO( $\pi^*$ )+Cp( $\pi$ )	11.64	10.5
$5^2A'$	12.41	$24a'(0.72)-23a'(0.35)$	CO+Cp( $\pi$ )	14.43	12.8
$3^2A''$	12.62	$15a''(0.94)$	Cp( $\pi$ )	14.60	
$6^2A'$	12.62	$23a'(0.83)+24a'(0.45)$	3d+CO( $\pi^*$ )+Cp( $\sigma$ )	14.66	13.0
$4^2A''$	13.12	$14a''(0.95)$	Cp( $\sigma$ )	15.16	
$7^2A'$	13.51	$22a'(0.94)$	Cp( $\sigma$ )	15.74	13.5~15
$5^2A''$	14.30	$13a''(0.91)$	CO( $\pi$ )+CO( $\sigma$ )	16.43	
$6^2A''$	14.78	$11a''(0.92)$	CO( $\pi$ )	17.11	
$7^2A''$	14.90	$12a''(0.91)$	CO( $\pi$ )+CO( $\sigma$ )	17.08	
$8^2A'$	14.92	$21a'(0.92)$	CO( $\pi$ )	17.27	
$9^2A'$	15.09	$20a'(0.88)$	CO( $\pi$ )	17.38	15.3
$10^2A'$	15.61	$19a'(0.81)+(\text{double})$	CO( $\sigma$ )	18.68	
$11^2A'$	16.83	$18a'(0.82)+(\text{double})$	Cp( $\sigma$ )	19.69	
$8^2A''$	17.27	$10a''(0.86)+(\text{double})$	Cp( $\sigma$ )	20.42	17.5