

ランタノイド-シクロオクタテトラエン負イオン錯体の 脱離エネルギーにおけるランタノイド依存性

(慶大院理工) ○中條恵理華、増田友秀、藪下聡

Ln dependence in the detachment energies of $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ complexes

(Keio Univ.) ○Erika Nakajo, Tomohide Masuda, Satoshi Yabushita

【序】ランタノイド原子とシクロオクタテトラエン (COT=1,3,5,7-cyclooctatetraene) が交互に配列する Ln-COT 錯体は、磁氣的・光学的性質を示す新規機能性材料として応用が期待されている。Ln を含むこの錯体の電子状態は複雑であり、最も単純なサンドイッチ型錯体 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ についても、光電子スペクトルの形状やその Ln 依存性の解析には多くの課題が残っている。負イオン化された $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ は $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$ を除いて共通の形式電荷 $\text{Ln}^{3+}(\text{COT}^{2-})_2$ を取るが、光電子分光実験では 2.4~2.7 eV と 3.7~3.8 eV の領域に 2 つのピークが現れ、前者の脱離エネルギーの方が強い Ln 依存性を示す (図 1) [1]。HF 計算と Koopmans の定理によると、これらは HOMO と n-HOMO の軌道エネルギーに対応し、その Ln 依存性の違いもよく再現される。本研究では軌道エネルギーの Ln 依存性がどのような効果に起因するかについて解析を行った。

【計算】Ln には 4f 軌道までを内殻とする Dolg らの有効内殻ポテンシャルと (7s6p5d)/[5s4p3d] 基底関数[2]を、COT の基底関数には 6-31+G(d)を用いて HF 法による計算を行った。本錯体はイオン結合性が強く、軌道エネルギーの解析には軌道相互作用だけでなく静電的な効果も考慮する必要があるため、Ln または COT を点電荷に置き換えるモデル計算を行い、静電効果を評価した[3,4]。

【結果】HOMO と n-HOMO に相当する HF 軌道の概形を図 2 に示した。e_{2u} 軌道は COT の π 軌道からなる反結合性軌道であり、e_{2g} 軌道は COT の π 軌道と Ln の 5d 軌道が同位相で重なり合う結合性軌道である。Ln の原子番号が増加すると、価電子軌道である 5s・5p 軌道が縮小することでイオン半径は減少するため (Ln 収縮)、錯体の最適化構造における Ln-COT 間距離は La 錯体の 2.25 Å から Lu 錯体の 1.99 Å にかけて単調に減少する。

したがって本錯体の Ln 依存性には電子構造依存性 (Ln の種類) と幾何構造依存性 (Ln-COT 結合長) の 2 つが同時に含まれる。そこで、電子構造依存性を評価するため Ln//Gd 計算: 構造最適化した $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$ において Gd を各 Ln に置き換えた計算を行い、また幾何構造依存性を評価す

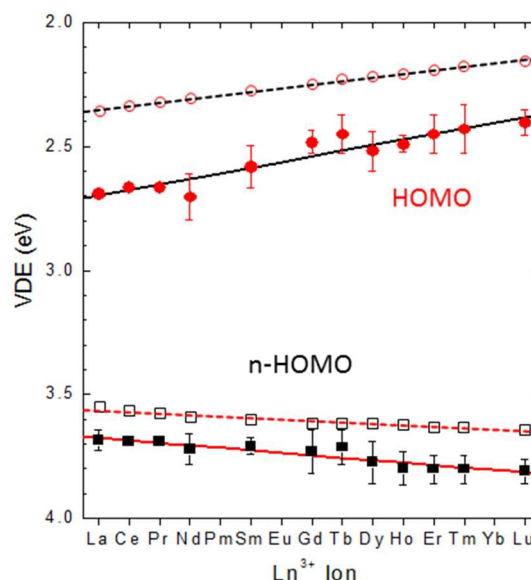


図 1. 脱離エネルギーの Ln 依存性。

光電子分光実験[1](実線)と HF 計算(点線)は同様の Ln 依存性を示す

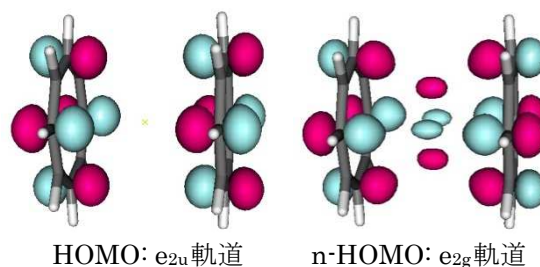


図 2. Molekel による HF 軌道の概形。

るため Gd//Ln 計算:構造最適化した各 Ln(COT)₂について Ln を Gd に置き換えた計算を行った。この表記では、Ln//Ln 計算が構造最適化された Ln(COT)₂についての通常の計算を示す。

1) e_{2u} 軌道 (HOMO) の大きな不安定化

Ln の原子番号に対する軌道エネルギーの変化の傾き (Lu と La の差を 14 で割った値) について、Ln//Gd 計算、Gd//Ln 計算の結果を表 1 に示した。Gd//Ln 計算は Gd 錯体の計算であるが、Ln-COT

表 1. e_{2u} 軌道のエネルギーの変化の傾き(eV)。

	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	$\langle E \rangle$
Ln//Gd	0.0036	0.0046	0.0082
Gd//Ln	0.0672	-0.0605	0.0068

間距離として各 Ln 錯体の最適値を用いて評価し、その原子番号に対する傾きを示している。軌道エネルギー $\langle E \rangle$ を運動エネルギー $\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ に分解すると、Ln 軌道を含まない e_{2u} 軌道では幾何構造依存性が非常に大きいことが分かる。Ln-COT 間距離の短縮にともない、COT 軌道が Ln³⁺に接近すると静電的な効果により $\langle V \rangle$ は低下するものの、節面の存在による $\langle T \rangle$ の増加がそれを上回る。このように、e_{2u} 軌道では静電効果を節面の効果が上回ることで、軌道エネルギーは上昇することが分かった。

2) e_{2g} 軌道 (n-HOMO) のわずかな安定化

COT 軌道と 5d 軌道からなる e_{2g} 軌道のエネルギーは Fock 演算子を使って次のように表される。

$$\varepsilon = c_{\text{COT}}^2 \langle \phi_{\text{COT}} | \hat{f} | \phi_{\text{COT}} \rangle + c_{5d}^2 \langle \phi_{5d} | \hat{f} | \phi_{5d} \rangle + 2c_{\text{COT}}c_{5d} \langle \phi_{\text{COT}} | \hat{f} | \phi_{5d} \rangle \quad (1)$$

第 1 項、第 2 項はそれぞれ錯体環境中における COT 軌道と 5d 軌道のエネルギーの寄与を示す。第 3 項は共有結合性に由来する軌道相互作用の寄与を示すが、Ln-COT 間距離が短縮すると COT 軌道と 5d 軌道の重なりは増加するはずであり、この項は安定化に寄与すると考えられる。図 3 には 2 つの軌道の重なり積分の変化を示した。Gd//Ln 計算によると、結合長が短縮するだけなら重なりは確かに増加するが、実際は La から Lu にかけて 5d 軌道も Ln 収縮するため (Ln//Gd 計算)、2 つの効果が打ち消しあうことで重なり積分は Ln 依存性をもたない。したがって e_{2g} 軌道の安定化には軌道相互作用項は寄与しないことになる。次に第 1 項と第 2 項の寄与を評価するため、Ln を +3 の点電荷に置き換えた計算

と、COT を -2 の点電荷に置き換えた計算を行ったところ、どちらも静電的な効果が重要となることが分かった。Ln-COT 間距離が短縮するにつれ、Ln³⁺に接近することで COT 軌道のエネルギーは低下し、一方 COT²⁻が接近することで 5d 軌道のエネルギーは増加する。しかし c_{COT}^2 は c_{5d}^2 より 10 倍程度大きいため、e_{2g} 軌道の主成分である COT 軌道のエネルギーの低下が支配的となって e_{2g} 軌道のエネルギーは低下する。このように e_{2g} 軌道の安定化の

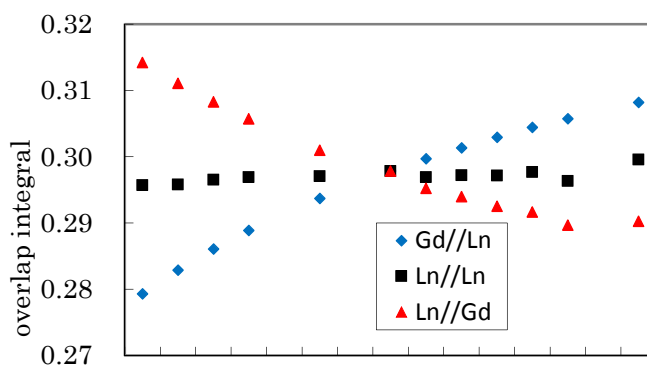


図3. e_{2g} 軌道における重なり積分の変化。

の主要因は、錯体内の大きな電荷分離に起因する静電的な効果によることが分かった。

以上のように、e_{2u} 軌道と e_{2g} 軌道では軌道エネルギーの Ln 依存性の中身が大きく異なるため、図 1 のように異なった Ln 依存性を示すといえる。

【文献】[1] T. Kurikawa *et. al.*, *JACS*, **120**, 11766 (1998). [2] M. Dolg *et. al.*, *Theor. Chim. Acta.*, **75**, 173 (1989). [3] R. Takegami *et. al.*, *CPL*, **403**, 169 (2005). [4] R. Takegami *et. al.*, *JPCA*, **109**, 2476 (2005).