

Ln-COT 錯体の電子構造における電子相関効果の影響

(慶大院・理工) ○中條恵理華, 増田友秀, 藪下聡

Electron Correlation Effects on the Electronic Structure of Ln-COT Complexes

(Graduate School of Science and Technology, Keio Univ.)

○Erika Nakajo, Tomohide Masuda, Satoshi Yabushita

【序】ランタノイド系列 (Ln=La-Lu) の多くの特性は 4f 電子に起因する。4f 軌道は開殻であるものの核近傍に局在化しており、外部の環境とほとんど相互作用せず、化合物中においても原子軌道のまま振る舞うことで Ln 化合物の特殊な磁氣的・光学的性質に関与する。八員環炭化水素のシクロオクタテトラエン (COT) を配位子とする最小単位のサンドイッチ型錯体 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ について光電子分光実験が行われ、Ln=Eu, Yb とその他の Ln 錯体とで電子状態が大きく異なることが示された^[1]。これは前者が Ln(II)、後者が Ln(III)の酸化状態を取ることに起因すると提案されたが、前者の酸化状態に関する理論的な裏付けは不十分である。一方、 $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の垂直脱離エネルギー (VDE) の実験値は図 1 に示されるような顕著な Ln 依存性を示した^[2]。X, A ピークはそれぞれ配位子の π 軌道を主成分とする HOMO(e_{2u}), n-HOMO(e_{2g})からの電子脱離に対応する。A ピークの Ln 依存性は Koopmans の定理を用いて n-HOMO のエネルギーから説明できるが、X ピークに関しては中期 Ln 錯体においてのみピーク分裂が観測され、複数の電子脱離終状態のエネルギーを考慮する必要がある。本研究では MCSCF 法により $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の X ピーク分裂と、その Ln 依存性を解析する。また電子基底状態において酸化状態 Ln(II)を取ると考えられる $\text{Eu}(\text{COT})_2$ について、動的電子相関効果を取り入れた種々の計算手法により、Eu(II)錯体と Eu(III)錯体の相対的な安定性を評価し、正確な酸化数を議論する。

【計算方法と結果】

1. Ln(III)錯体の X ピーク分裂 Ln には Cundari らの有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数^[3]を、COT には D95(d)基底関数を用いて SA-CASSCF 法および MCQDPT2 法の計算を行い、スピン状態の異なる 2 つの終状態と始状態とのエネルギー差を VDE として求めた。活性軌道として 4f 軌道と e_{2u} , e_{2g} 軌道の計 11 軌道を選択した。図 2 には SA-CASSCF 法による VDE の計算値を示したが、いずれの計算手法もピークの分裂を定性的に再現した。ここで各終状態は図 3 に示されるような電子配置を取り、中期の Ln 錯体では低スピン終状態のみ、同じ空間対称性をもつ 4f(e_{2u})軌道から HOMO($\pi_{e_{2u}}$)へ電子励起した Ln(II)状態

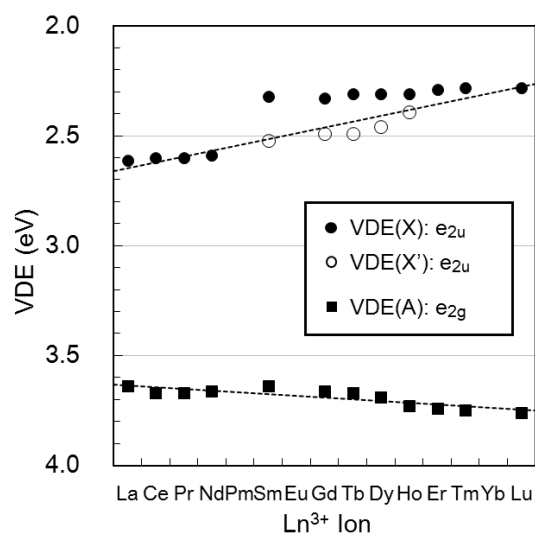


図 1. $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の VDE のピーク値^[2]。Pm は放射性元素のため実験データなし。

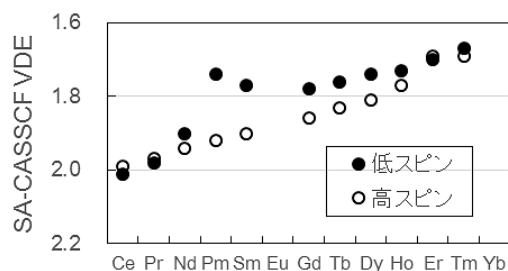


図 2. SA-CASSCF 法による X ピークの VDE (eV)

の混合が起こった。このような 4f 電子・配位子間の配置混合を通じた特殊な相互作用により、低スピン終状態は高スピン終状態に比べ著しく安定化し、この相互作用の大きさがピークの分裂に反映されることが分かった。後期 Ln に見られる分裂幅の減少は 4f・ π 軌道間の重なり減少 (Ce 錯体の 0.05 から Tm 錯体の 0.02 へ半減)、およびエネルギー差の増大により、相互作用が減少することによる。この 4f・配位子間相互作用は電子基底状態にある Ln^{III}(COT)₂ 中性錯体のスピン状態を決定する上で重要である^[4]。

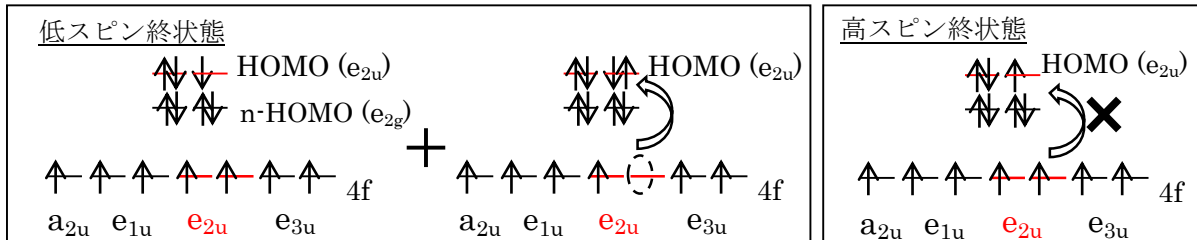


図 3. 4f 軌道が半閉殻となる Gd^{III}(COT)₂ の電子脱離後終状態における電子配置。高スピン終状態では Pauli の排他律のため、低スピン終状態で見られる励起配置の混合は起こらない。

2. Eu 錯体の電子状態 Eu(III)・Eu(II)錯体の形式電荷は Eu³⁺(COT²⁻)₂ と Eu²⁺(COT^{1.5-})₂ となり、前者は D_{8h} 対称性を示すのに対し、後者は 1 次の Jahn-Teller 効果により D_{4h} 対称性を示した。酸化状態の違いは局在化した 4f 軌道の占有電子数の違いに起因するため、各 Eu 錯体における動的電子相関効果の正確な評価が重要となる^[5]。ここで 4f 軌道は錯体中でも原子軌道としての性質を保つため、Eu(III)・Eu(II)錯体のエネルギー差と共に、3 価イオンと 2 価イオンの相対的な安定性を表す第 3 イオン化エネルギー (IP₃) も評価した。Eu に Stuttgart/Cologne グループの ECP と基底関数^[6]を用いた計算結果を図 4 に示す。錯体のエネルギー差 (赤線) と IP₃ (黒線) の間には明らかな相関関係があり、どちらも計算手法に大きく依存するという結果が得られた。IP₃ の実験値との比較では MCQDPT2 法が最も小さな誤差を示すため、4f 電子関与の動的電子相関の評価には MCQDPT2 法が最適であり、したがって錯体の酸化状態は Eu(II)であると結論づけた。その他の ab initio 法はいずれも酸化状態 Eu(III)を与え定性的にも不十分であり、また主要な汎関数を用いた DFT 法は酸化状態 Eu(II)を与えるものの定量的に不十分な結果を示した。さらに動的電子相関の評価には計算手法の選択のみならず、4f 軌道を含む N 殻内の電子相関まで十分に取り入れた ECP と基底関数の選択が必要であることが分かった。

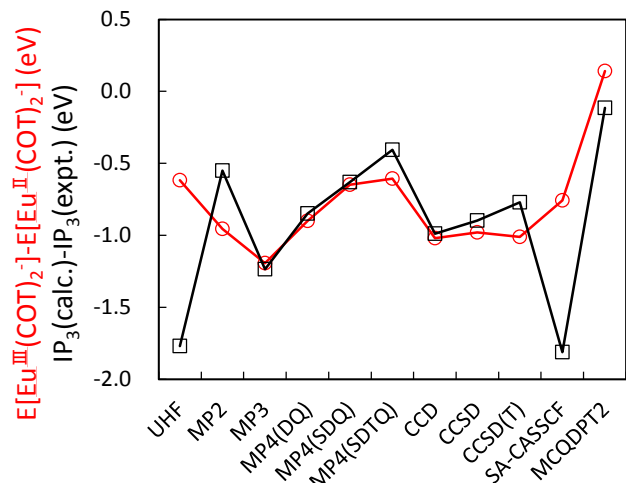


図 4. ab initio 法による Eu 錯体のエネルギーの相対値 (赤線)。IP₃ の計算誤差 (黒線) と比較している。

[1](a) T. Kurikawa et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11766. (b) T. Kurikawa et. al., *Eur. Phys. J. D.* **1999**, 9, 283. [2] N. Hosoya et.al., *J. Phys. Chem. A.* **2014**, 118, 3051. [3] T.R. Cundari et. al., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555. [4] W. Liu et. al., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1067. [5] 増田友秀, 慶応義塾大学大学院 修士論文, 2007 年度. [6] <http://www.uni-stuttgart.de/theochem/>