

1E05

$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の負イオン光電子スペクトルに関する理論的研究

(慶大院・理工) ○中條恵理華, 増田友秀, 藪下聡

Theoretical study on the anion photoelectron spectra of $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$

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

○Erika Nakajo, Tomohide Masuda, Satoshi Yabushita

【序】ランタノイド系列 ($\text{Ln}=\text{La}\text{-Lu}$) は 4f 電子に起因する特殊な電子状態を形成しており、磁性体や光学材料、触媒等の様々な機能性素材に用いられてきた。化合物中において、Ln 核近傍に局在化する開殻 4f 軌道は、エネルギー的に近接した多数の低励起状態を作る。この詳細は、配位子場など外部環境による摂動が、4f 軌道の外側に広がる 5s, 5p 電子の効果的遮蔽効果により弱まった結果であり、更に電子相関効果とスピン軌道相互作用のため、その電子状態は高度に複雑化している。したがって、これらの効果が Ln 化合物の電子状態に対し、どのような影響を与えるかを系統的に理解することは大きな意義を持つ。近年、八員環炭化水素のシクロオクタテトラエン (COT) を配位子とするサンドイッチ型錯体 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の負イオン光電子分光実験の結果が中嶋らによって報告された^[1]。本研究では電子相関とスピン軌道相互作用の効果を取り入れた *ab initio* 計算を行い、観測結果と比較することで、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の電子状態を系統的に調べた。特に、中性錯体において開殻の配位子が 4f 電子に与える効果およびスピン軌道(SO)相互作用による 4f 状態の分裂様式に着目した。

【計算方法】配位子場分裂により生じる擬縮重状態を求めるため、状態平均の CASSCF 法および MCQDPT2 法の計算を行った。活性軌道として Ln の 4f 軌道と COT の価電子軌道 πe_{2u} , πe_{2g} の計 11 軌道を選択し、Ln には 5s, 5p, 4f を価電子とする Cundari らの有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数(6s6p3d7f)/[4s4p2d2f] を^[2]、COT には D95(d)基底関数 (C 原子に(9s5p1d)/[4s2p1d]、H 原子に(4s)/[2s]) を用いた。また SO 結合の効果を調べるため、SO-MCQDPT 計算を行った。本研究では負イオン光電子スペクトルの観測結果との比較を目的とするため、中性状態についても、負イオン状態の最適化構造を用いて同様の計算を行った。

【結果】MCQDPT2 法により求めた Sm(4f⁵)錯体、Ho(4f¹⁰)錯体のエネルギー準位を図 1 に示す。いずれの錯体も、負イオンでは(4f)ⁿ(πe_{2g})⁴(πe_{2u})⁴、中性では(4f)ⁿ(πe_{2g})⁴(πe_{2u})³の主配置を持つ。

配位子場効果

D_{8h} 対称の配位子場中において、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の電子状態は Ln^{3+} の基底 LS 項が $|M_L|$ の値に応じて配位子場分裂したものと考えられる。したがって負イオン状態は、 $L=5$ の Sm 錯体では $|M_L|=0\sim 5$ の 6 準位、 $L=6$ の Ho 錯体では $|M_L|=0\sim 6$ の 7 準位に分裂する。この配位子場分裂は、いずれの Ln においても 0.1~0.2 eV 程度の大きさである。中性状態では、さらに、 Ln^{3+} の多重項と配位子の多重項の直積 $2S+1\Gamma(\text{Ln}^{3+}) \times 2E_{2u}$ で与えられる多数の準位に分裂する。したがって $L=3$ の Ce, Tb 錯体、 $L=5$ の Pr, Sm, Dy, Tm 錯体、 $L=6$ の Nd, Pm, Ho, Er 錯体はそれぞれ類似した配位子場分裂パターンを示すが、後述するように、中性状態では原子番号や 4f 電子配置の違いに起因する特徴的な違いが見られる。

4f 電子・配位子間相互作用

Sm 錯体の中性 5 重項状態では、負イオン状態の配位子場分裂に比べて準位の分裂幅が大きく、また 7 重項状態に比べて全体的に安定であることが分かる。5 重項状態では 4f・ π 電子間の特殊な相互作用^[3]により、4f e_{2u} 軌道から πe_{2u} 軌道へ 1 電子励起した Ln^{4+} 型の配置が Ln^{3+} 型の主配置に混合し、エネルギー

ギーが低下する。4f 殻が半閉殻以下の Ce(4f¹)~Gd(4f⁷)錯体では 4f_{e2u} 軌道に電子を収容する一部の低スピン状態においてのみこのような配置混合が起こり、対応する高スピン状態との間に、1.0~0.1eV 程度の大きなエネルギー差が生じる。一方、Ho 錯体では、低スピンの 4 重項状態が全体的に安定であるものの、6 重項状態とのエネルギー差は Sm の場合に比べて小さい。Ho のように、4f 殻が半閉殻よりも多く占有される Tb(4f⁸)以降の錯体では、低スピン状態だけでなく一部の高スピン状態においても Ln⁴⁺型配置の混合が起こるため、2つのスピン状態間のエネルギー分裂は小さくなる。負イオン光電子スペクトルでは負イオン基底状態と同じ 4f 電子状態を有する準位への垂直脱離が選択的に観測される。この選択則を満たす中性終状態のうち、低スピン状態のみで 4f・配位子間の配置混合が起こる中期の Ln (Sm~Ho) においては、中性状態のエネルギー分裂が 0.1~0.2 eV 程度の X ピーク分裂として観測される。この分裂幅は原子番号の増加とともに減少するが、これは後列 Ln になるにつれて 4f 軌道の拡がりは小さくなり、配位子との相互作用が減少する結果、配置混合による安定化も小さくなるためである。MCQDPT2 法により得られた X ピークの分裂値は実験値をよく再現した。

スピン軌道相互作用

図 1 の MCQDPT2 法によるエネルギー準位図は SO 相互作用を含んでいない。特に後期の Ln では SO 相互作用が顕著になることが知られているが^[4]、SO-MCQDPT 法の結果によると、Ce 錯体においても配位子場分裂と SO 相互作用による分裂は同程度の大きさであり、SO 結合によって準位の分裂様式は顕著に変化した。中期の Ln 錯体においてもエネルギー準位の分裂は高度に複雑化した。その一方で、X ピーク分裂の理論値は SO 相互作用を含まない場合と同程度の値であった。すなわち、X ピークの分裂は 4f 電子・配位子間の相互作用を主要原因とするものであり、この結果は SO 相互作用を考慮しないモデルでも光電子脱離過程を定性的に記述することが可能であることを示唆する。

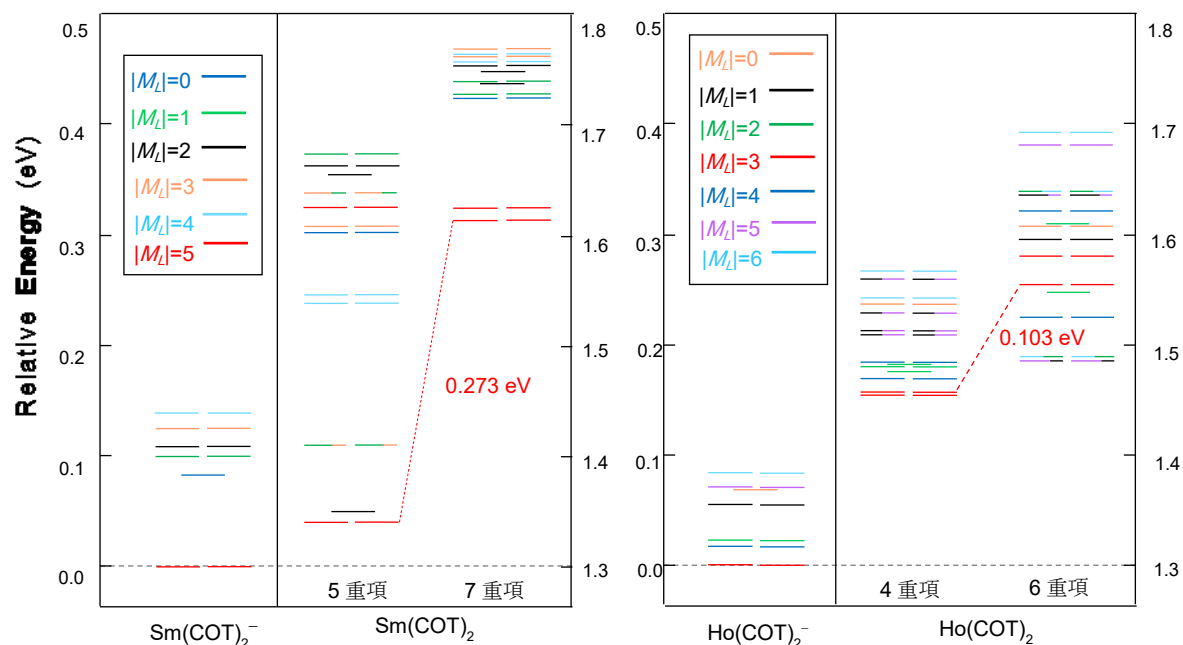


図 1. MCQDPT2 法による Sm(COT)₂ (4f⁵, L=5) と Ho(COT)₂ (4f¹⁰, L=6) の負イオン・中性状態のエネルギー準位。負イオン基底状態をエネルギーの原点としている。

[1] N. Hosoya et al., *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3051. [2] T.R. Cundari et. al., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555. [3] M. Dolg et.al., *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3011. [4] E. Sanoyama et.al., *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1998**, 451, 189.