

1Pp094 Ln-COT サンドイッチクラスターの幾何構造及び電子構造に関する理論的考察

(慶大理工) ○竹上 竜太, 井上 靖夫, 平林 美穂, 藪下 聡

【序】本学茅・中嶋研究室で合成されたシクロオクタテトラエン (COT) と希土類元素 (Y, Nd, Tb) からなる中性 $\text{Ln}_n(\text{COT})_{n+1}$ クラスタ ($n, n+1$) は, 希土類元素から COT 配位子への電荷移動に基づき図.1 の電荷分布を有するイオン結合性クラスターであり, そのイオン化エネルギー (IE) がクラスターサイズに特異的に依存することが報告されている。(図.2) [1] 理論計算から (1,2) クラスタの HOMO は COT δ 対称 π 軌道由来の分子軌道であることが報告されており [2], また (2,3) から (3,4) へのサイズ増加と共に 2 価の金属原子が中央に存在することから, IE のサイズ依存性は以下の様に解釈される。(1,2), (2,3) では COT 由来の分子軌道からイオン化し, これらの軌道エネルギーはクラスターサイズに依存しないため IE は一定である。(3,4) 以降では中央に存在する 2 価原子の IE が 3 価原子に比べて低いため, その中央 2 価原子に由来する軌道からイオン化が起こり, IE が急激に減少すると考えられる。また, Tb, Nd-COT クラスタでは (3,4) 以降 IE が漸近的に減少するのに対し, Y-COT クラスタではその IE が一定であることは興味深く, その違いは 4f 電子を有するか否かに原因があると考えられている。本発表ではこの Ln-COT クラスタの IE のサイズ依存性及び, Y と Nd 間での (3,4) 以降の振る舞いの違いに注目した理論研究について報告する。

【計算方法】 Gaussian98 を使用し, 密度汎関数法 (B3LYP) を用いた。COT 上に Dunning らの D95 を用い, Nd 原子に対し Dolg らの 3 価型の ECP 及び基底関数を, Y 原子に対し Hay と Wadt らの ECP 及び基底関数を用いた。中性のクラスターに対して D_{8h} の対称性を仮定して構造最適化計算を行い, Δ DFT 法を用いて垂直 IE を計算した。

【結果及び考察】二種類のクラスターに関する計算結果は実験値を定量的に再現した。(図.3) (1,2), (2,3) の HOMO はどちらのクラスターも COT δ 対称 π 軌道由来の分子軌道であり, 実験解釈と一致した。また, (3,4) 以降の HOMO は中央の金属由来の, Nd-COT クラスタでは 5 d_z 軌道, Y-COT クラスタでは 4 d_z 軌道であった。これらの d_z 軌道は金属原子上に局在化しており COT との相互作用はほとんどなく, 周りの分子に対して孤立している。そこで, (3,4) 以降の IE

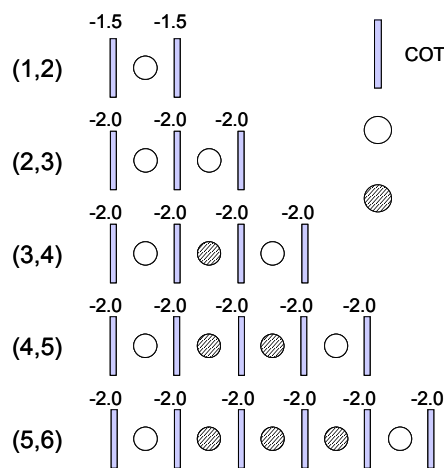


図.1 クラスタの電荷分布モデル

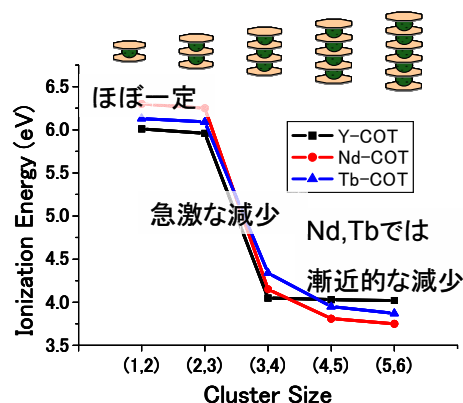


図.2 IE のサイズ依存性

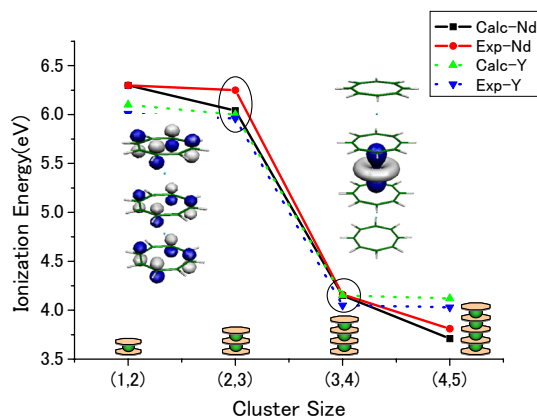


図.3 計算結果と $\text{Nd}_n(\text{COT})_{n+1}$ の分子軌道

の振る舞いを解釈するために、以下の点電荷モデルを考えた。

点電荷モデルでは、イオン化が起こる金属原子のみを *ab initio* 計算で取り扱い、それ以外の分子や原子を「配位子」と見立て図.1 の電荷分布に従った点電荷と近似する。その際、幾何構造は上記の *ab initio* 計算で得られた Nd-COT 及び Y-COT クラスターの最適構造を用いた。また、4f 電子の影響を考慮するため Nd 原子に対して Cundari らの ECP 及び基底関数を用いた。

周りに配位子がない場合、2 価の Nd, Y 原子の IE は 20eV 程度である。配位子の総電荷は負であることを考慮すると、その配位子の接近につれ、中央金属上の電子は不安定化し、IE が減少する。Nd-COT (3,4) クラスターを例にとり、配位子との距離 R を横軸に、中性及びカチオン状態のエネルギーを縦軸にプロットした。(図.4) その際の最安定な電子状態は $4f^35d^1$ 配置であり、イオン化する軌道は $5d$ 軌道であった。これは、Dolg らの計算結果と矛盾がなく、4f 軌道がイオン化に関与していないと考えられる。次に、各サイズのクラスターについて IE を計算した。(図.5) 計算結果は実験値を定性的に再現しており、特に Nd, Y-COT クラスターの IE の振る舞いの違いを再現している。また、点電荷モデルと *ab initio* 計算の結果を比較するとその振る舞いが酷似していることから、(3,4) 以降の IE の振る舞いは、周りの配位子とイオン化する金属原子間でのクーロン相互作用が原因であると考えられる。

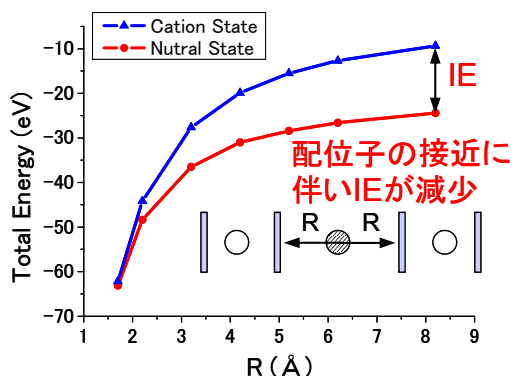


図.4 中性・カチオンのポテンシャル曲線

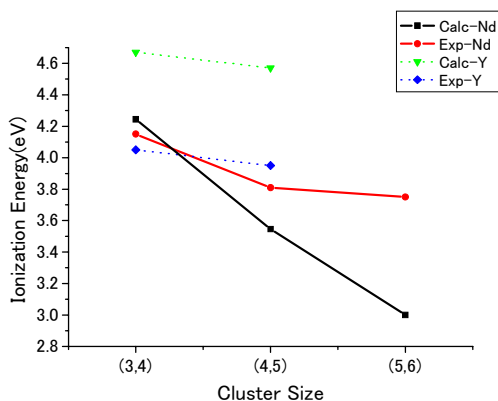


図.5 点電荷モデルによる計算結果

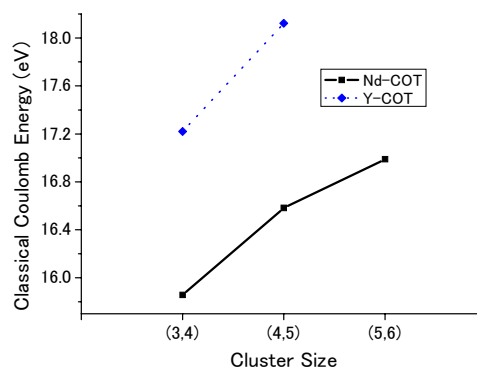


図.6 クーロン反発エネルギーの変化

Y, Nd 共にクラスターサイズが増加すると、中央金属上の電子と配位子とのクーロン反発エネルギーは増加し、そのエネルギーは約 17eV である。(図.6) 金属原子の IE が 20eV 程度なので、Ln-COT クラスターの金属由来の軌道からのイオン化エネルギーは 3eV 程度と見積もることができ、この値は実験値と対応する。また、どちらのクラスターもそのサイズの増加と共にクーロン反発エネルギーは増加するが、点電荷モデルで見積もられる IE は Y-COT ではほぼ一定である。この違いは $4d$ と $5d$ 軌道のサイズの違いであると考えられる。すなわち $5d$ 軌道に比べて小さな $4d$ 軌道は配位子との相互作用を受けにくいいため、クーロン反発エネルギーの増加に応答する IE の減少が緩やかであると考えられる。

[1] 橋本征明ら 3p31 分子構造討論会，東京大学，2000 年

[2] W.Liu, M.Dolg, and P.Fulde, J.Chem.Phys. **107**,3584(1997)