

希土類サンドイッチクラスターの電子状態と幾何構造について

(慶大理工¹、JST-CREST²) 増田 友秀¹、細谷 夏樹¹、矢田 啓蔵¹、中嶋 敦^{1,2}、藪下 聡¹

【序】ランタノイド金属(Ln)と環状 8 電子系の 1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(C₈H₈;以後、COT)から成る、一次元多層サンドイッチクラスターLn-COTはLn(2価、3価)とCOTから成るイオン結合性クラスターである。量子化学計算により、Yb(COT)₂⁻を含め、Ln(COT)₂⁻のLn金属は形式電荷+3価をとると報告されている¹⁾。しかし、実験結果からはLn金属原子は一般に+3価をとりやすいが、LnがEu、Ybの場合は4f電子を7個、14個含み半閉殻電子構造、あるいは閉殻電子構造のために+2価をとりやすく、これらの光電子スペクトルの形状が他のものと異なると報告されている²⁾。本研究では、Eu(COT)₂⁻とYb(COT)₂⁻について、クラスター中でのそれらの金属の形式電荷に焦点を置いた電子構造の解析を行い、その形式電荷の影響による幾何構造の対称性の低下について検証した。

【計算方法】Gaussian03プログラムを用いてUHF、DFT法により計算を行い、またGAMESSプログラムを用いて状態平均CASSCF、CASSCF、MCQDPT法によって計算を行った。DFT法には汎関数としてB3LYPを用いた。Eu(COT)₂⁻の場合、EuにはSBKJCのbasis setおよびECPを用い、COTにはUHF、DFT法では6-31+G(d)、その他ではMIDIを用いた。Yb(COT)₂⁻の場合、Yb原子にはStuttgart/Koelnグループの2種類のbasis setおよびECPを用い(4f VALENCE、4f CORE)、COT上にはD95を用いた。

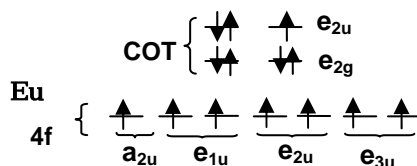


図1 active spaceとEu⁺²のときの電子配置(D_{8h}構造)

CASSCF法については図1に示した軌道をactive軌道

とした。Eu(COT)₂⁻が9重項になるEu+2価、7重項になるEu+2,+3価の場合を考えて、状態平均にはそれぞれ4および11状態を含む計算を行った。またYb(COT)₂⁻では、これが2重項になる11状態を含む計算を行った。

【結果及び考察】Eu、Ybの形式電荷についての検証を行うために、それぞれSBKJC、4f VALENCEのECPを用いて計算を行った。Eu(COT)₂⁻において、Euが形式電荷+2価(4f⁷)、9重項の状態について、各計算方法の安定幾何構造はDFT法では2つのCOT

表1 Eu(COT)₂⁻のEuの形式電荷+2,+3価の状態のエネルギー差ΔE=E(+2)-E(+3)

計算方法	UHF	状態平均 CASSCF	CASSCF	MCQDPT	DFT
ΔE (eV)	0.72	0.70	0.43	-0.69	-3.57

の形式電荷がともに-1.5価であるD_{4h}構造、その他の方法では-2価と-1価であるC_{4v}構造であり、+3価(4f⁶)、7重項の状態はいずれの方法もCOTの形式電荷は-2価で閉殻構造であるD_{8h}構造であった。各計算方法についてEuの形式電荷が+3,+2価の状態のそれぞれの安定幾何構造での、それらの状態間のエネルギー差を表1に示す。

このようにEu(COT)₂⁻の安定幾何構造やEuの形式電荷には計算方法依存性があることがわかった。Euの形式電荷+2,+3価の状態のエネルギー差をそれぞれの方法について見ていくと、考慮する電子相関の程度を高めていくにしたがって、エネルギー差が小さくなり、MCQDPT法でEu+2価の状態の方が安定になった。これはCASSCF法の活性空間内で考慮される電子相関では動的な電子相関をほとんど取り込めていないために電子状態を正しく記述できないことに原因があると考えられる。つまり4f電子の占有数の異なる、Euの形式電荷が+2,+3価の状態の相対安定性の議論に

は電子相関が特に重要であり、動的な電子相関を十分に取り込まなければならない。Yb の場合も同様であり、 D_{8h} 構造での状態平均 CASSCF、MCQDPT 法の 11 状態のうち 2 状態のポテンシャル曲線を示す(図 2)。

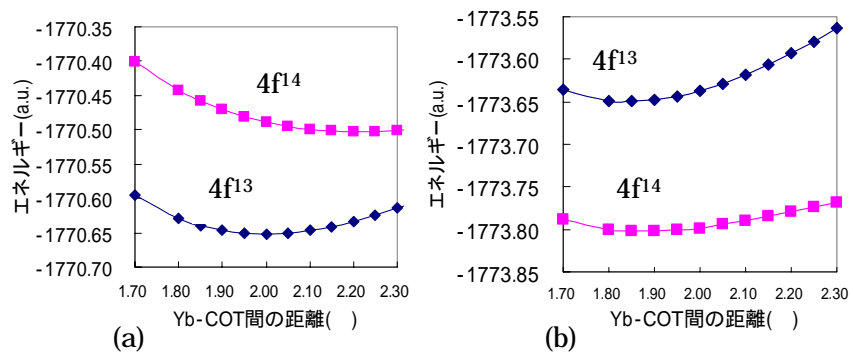


図 2 D_{8h} 構造(a)状態平均 CASSCF 法 (b)MCQDPT 法のポテンシャル曲面

次に、金属の形式電荷が+2 価とわかったので $Yb(COT)_2^-$ 4f CORE の ECP を用いて幾何構造の対称性の低下について考える。安定幾何構造の計算方法依存性と安定化エネルギーに関しての計算結果を表 2 に示す。 D_{8h} 構造における e_{2u}, e_{2g} 軌道は D_{4h} 構造では $b_{1u}, b_{2u}, b_{1g}, b_{2g}$ 軌道であり、基底電子配置の対称性は B_{1u} とわかった。また COT の部分の b_{2g} 軌道から b_{1u} 軌道へ励起した励起状態として B_{2g} の対称性の状態がある。この励起エネルギーは状態平均 CASSCF レベルで Yb-COT 間距離 2.30 において 0.579(eV)、MCQDPT レベルで距離 2.15 において 0.670(eV)と求まった。これらより、 $b_{1u}, b_{2u}, b_{1g}, b_{2g}$ 軌道の近縮重に基づき対称性を低下させる基準振動モード A_{2u} との振電相互作用(2 次の Jahn-Teller 効果)の結果、 D_{4h} 構造から C_{4v} 構造への対称性の低下が起こったと考えられる(図 3)。

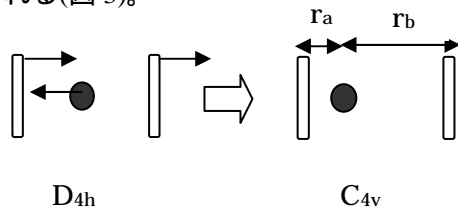


図 3 基準振動 A_{2u} との振電相互作用による構造対称性の低下

表 2 各計算方法の安定構造と安定化エネルギー

	C_{4v}		D_{4h}	安定化エネルギー (eV)
	r_a	r_b		
UHF	2.09	2.52	2.23	0.333
CASSCF	2.17	2.52	2.29	0.334
MCQDPT	2.10	2.25	2.15	0.040
DFT			2.15	

C_{4v} 構造の UHF 法の HOMO と D_{4h} 構造の DFT 法の HOMO を図 4 に載せる。 D_{4h} 構造において DFT 法による振動数計算の結果 A_{2u} の振動数は 108cm^{-1} であり、ポテンシャルは比較的平坦である。図 5 より、MCQDPT 法では振電相互作用による核変位は小さく、安定化エネルギーも小さい。これらより、 $Yb(COT)_2^-$ の D_{4h} 構造でのポテンシャル曲面はかなり平坦に近いものであることが予測され、計算方法依存性が強く出るものと考えられる。 $Eu(COT)_2^-$ や $Yb(COT)_2^-$ に関して、他の ECP を用いたときの値などの詳細は当日報告する。

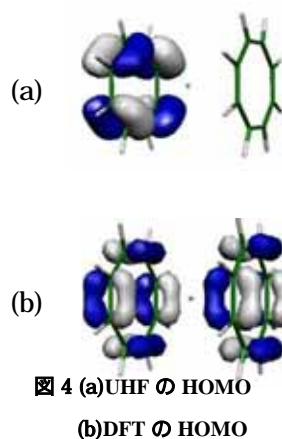


図 4 (a)UHF の HOMO (b)DFT の HOMO

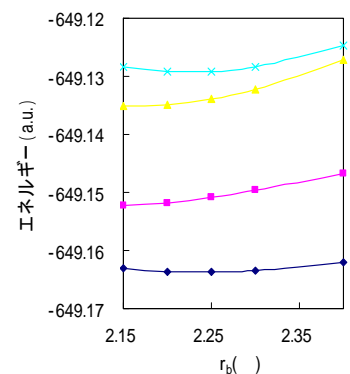


図 5 $r_a=2.1$ 固定で r_b を変化させたときのポテンシャル曲線 (COT の形式電荷 - 2, - 1 価)

【文献】

- 1) Liu, W.;Dolg, M.;Fulde, P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1067
- 2) Kurikawa, T.; Nakajima, A.; Kaya, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11766