

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の理論的研究

(慶大院理工・JST-CREST¹) 増田友秀、細谷夏樹、中嶋敦¹、藪下聡

masuda@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】希土類金属(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;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からCOTへの電荷移動に基づいたイオン結合性クラスターである。Dolgらは量子化学計算により、Ln - COTクラスターの基本構成単位であるLn(COT)₂⁻ (Ln=Ce,Nd,Tb,Yb)の幾何構造はD_{8h}対称性を有し、Ln金属の形式電荷は+3 価であると報告している¹)。しかし、光電子スペクトル等の実験結果から、Yb(COT)₂⁻は他のLn金属からなるクラスターと電子構造が異なるとの指摘がなされている²)。本研究ではLnがYbの場合に関して、Yb(COT)₂⁻クラスター中でのYb金属の形式電荷、その形式電荷とクラスターの構造対称性の低下の相関について検証を行った。

【計算方法】Gaussian03, Gamess プログラムで、UHF、DFT、状態平均 CASSCF、CASSCF、MC-QDPT 法を用いた。COT には D95 を、Yb 原子には Stuttgart/Koeln グループによる 2 種類の basis set および ECP(4f valence, 4f core)を用いた。DFT 法では、汎関数として B3LYP を用いた。Yb の形式電荷が+2,+3 価の場合を考えて、状態平均にはそれぞれ 4 および 7 状態を含む計 11 状態を用いて計算を行った。

【結果】 Ybの形式電荷 4fをvalenceとしたUHF法、DFT法では、基底状態のYb形式電荷はそれぞれ+3 価、+2 価となり異なる結果を示した。またMC-QDPT法(図 1(b))では、状態平均 CASSCF法の場合に比べてエネルギー準位の逆転が起こり、形式電荷+2 価の状態が安定になった。4f軌道の占有電子数の異なる状態の相対安定性の議論には動的電子相関を十分に取り込む必要性を示唆している。

クラスターの幾何構造 4fをcoreにした計算(形式電荷+2 価)で、安定幾何構造には計算方法の違いが強く反映されていた(表 1)。D_{4h}構造で電子基底状態はB_{1u}状態であり、また、励起状態としてCOTの部分のb_{2g}軌道からb_{1u}軌道へ励起したB_{2g}状態に着目した。この励起エネルギーは状態平均 CASSCFレベルで 0.579(eV)、MC-QDPTレベルで 0.670(eV)と求まり、低励起エネルギーであることが分かった。これらより、基準振動A_{2u}(逆対称伸縮モード)を通しての基底状態B_{1u}と励起状態B_{2g}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}構造への構造対称性の低下が起こったと考えられる(図 2)。また、C_{4v}構造において、電子脱離後の中性状態の電子状態の多配置性と十分な動的電子相関を考慮することで光電子スペクトル実験結果を再現できた。

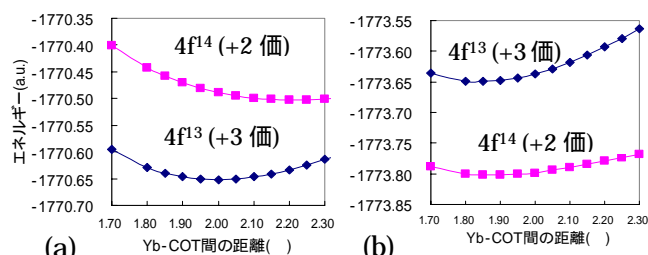
1) Liu, W.; Dolg, M; Fulde, P. *Inorg.Chem.* **1998**,37,1067.2) Kurikawa, T.; Nakajima, A.; Kaya, K.*et al. J.Am.Chem.Soc.* **1998**,120,11766.

図 1 (a) 状態平均 CASSCF 法 (b)MC-QDPT 法のポテンシャル曲面 (幾何構造はD_{8h}構造)

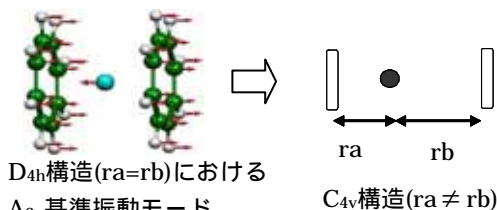


図 2 振電相互作用による幾何構造の対称性の低下

表 1 各計算方法の安定幾何構造と安定化エネルギー

	C _{4v}		D _{4h}	安定化エネルギー (eV)
	ra ()	rb ()	ra=rb ()	
UHF	2.09	2.52	2.23	0.333
CASSCF	2.17	2.52	2.29	0.334
MC-QDPT	2.10	2.25	2.15	0.040
DFT			2.15	