

ビス（シクロオクタテトラエン）ランタノイド錯体の  
負イオン光電子スペクトルにおける  
ランタノイド依存性に関する理論的研究

2017年度

中條 恵理華

学位論文 博士（理学）

ビス（シクロオクタテトラエン）ランタノイド錯体の  
負イオン光電子スペクトルにおける  
ランタノイド依存性に関する理論的研究

2017年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

中條 恵理華

## 目次

1	序論	1
1.1	ランタノイドと 4f 軌道	1
1.2	ランタノイドの電子状態	3
1.2.1	LS 項	3
1.2.2	スピン軌道相互作用	5
1.2.3	配位子場効果	7
1.2.4	ランタノイド収縮	8
1.3	Ln-COT 錯体	9
1.3.1	シクロオクタテトラエン (COT)	9
1.3.2	Ln-COT 錯体の実験・理論研究	10
1.3.3	Ln(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> 錯体の幾何構造と対称性	13
1.4	電子状態に関する群論基礎	16
1.4.1	対称積表現と反対称積表現	16
1.4.2	行列要素の選択則	18
1.4.3	Wigner-Eckart の定理	18
1.4.4	再結合係数	19
	参考文献	21
2	光電子スペクトルによる電子状態解析	27
2.1	光電子スペクトルと電子状態の関係	27
2.1.1	負イオン光電子スペクトル	27
2.1.2	ピーク強度	28
2.1.3	スペクトルの分解能とピーク幅	29
2.2	Ln(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> の負イオン光電子スペクトル	29
	参考文献	32
3	理論計算手法	33
3.1	独立粒子近似	33
3.1.1	Hartree-Fock (HF) 法	33
3.1.2	Koopmans の定理	35
3.2	電子相関の評価① 配置間相互作用 (CI) 法	36
3.2.1	CI 法基礎	37
3.2.2	完全活性空間自己無撞着場 (CASSCF) 法	38
3.3	電子相関の評価② 摂動論	41
3.3.1	摂動論基礎	41
3.3.2	多配置近縮重二次摂動 (MCQDPT2) 法	44
3.4	スピン軌道相互作用を含む摂動論	46
	参考文献	47

4	金属—配位子軌道間相互作用	48
4.1	序	48
4.2	計算方法	50
4.3	価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性	51
4.3.1	フラグメント軌道を用いた軌道エネルギーの解析	54
4.3.2	フラグメント軌道の計算手法	57
4.3.3	重なり積分と共鳴積分のランタノイド依存性	59
4.3.4	価電子軌道、フラグメント軌道のエネルギー	62
4.4	軌道相互作用のランタノイド依存性	66
4.5	一般のランタノイド錯体への応用	68
	参考文献	70
5	X ピークの分裂と 4f—配位子間相互作用	71
5.1	序	71
5.2	計算方法	71
5.3	負イオン $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ のエネルギー準位	76
5.4	中性 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ のエネルギー準位	79
5.4.1	エネルギー分裂の計算結果	79
5.4.2	4f—配位子間相互作用	80
5.4.3	エネルギーの分裂様式と開殻電子の軌道角運動量の再結合	83
5.5	X ピークの分裂	89
5.5.1	ピーク分裂の計算値	89
5.5.2	CI 波動関数の自然軌道	91
5.5.3	X ピークの分裂幅のランタノイド依存性	93
	参考文献	94
6	スピン軌道相互作用の影響	95
6.1	序	95
6.2	計算方法	96
6.3	SO-MCQDPT 法による X ピーク	98
6.3.1	X ピークのスペクトル	98
6.3.2	垂直脱離エネルギーのランタノイド依存性	102
6.3.3	ピーク分裂に対するスピン軌道相互作用の効果	103
	参考文献	109
7	結論	110
	参考文献	112
	補遺 (VDE の基底関数依存性)	113
	謝辞	115

## 表目次

表1-1.	ランタノイド原子・イオンの基底電子配置	1
表1-2.	3 価ランタノイドイオンの基底 $LS$ 項	7
表1-3.	$D_8$ 点群の指標表	14
表1-4.	$D_8$ 点群の既約表現の直積表	14
表1-5.	軌道角運動量の $z$ 軸成分 $m_l$ と既約表現の関係	15
表1-6.	4f 部分の $M_L$ と中性 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ の電子状態の既約表現の関係	16
表5-1.	$L=5$ のイオン・負イオン錯体の $M_L$ 固有状態に対する各 4f 電子配置の重み	77
表5-2.	$L=6$ のイオン・負イオン錯体の $M_L$ 固有状態に対する各 4f 電子配置の重み	78
表5-3.	X ピークの分裂の計算値	90
表5-4.	中性低スピン、高スピンの基底状態における $\text{Ln}^{4+}$ 型配置の割合	94
表6-1.	SO-MCQDPT 法、MCQDPT2 法と実験のピーク分裂の比較	104

## 図目次

図1-1.	4f 軌道の概形	2
図1-2.	$\text{Pr}(\text{COT})_2^-$ ( $4f^2$ ) のエネルギー分裂の様子	3
図1-3.	2 価負イオン COT の 8 つの $\pi$ 軌道	9
図1-4.	$\text{COT}^{2-}$ , COT のポテンシャルエネルギー面の模式図	10
図1-5.	金属—配位子間軌道相互作用	10
図1-6.	$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の $D_{8h}$ 点群の幾何構造	13
図1-7.	負イオン $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の配位子軌道	15
図2-1.	負イオン光電子スペクトルの概念図	27
図2-2.	$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の負イオン光電子スペクトル	31
図4-1.	$\text{Lu}(\text{COT})_2^-$ の HOMO, N-HOMO の概形	48
図4-2.	負イオン光電子スペクトルの垂直脱離エネルギー	49
図4-3.	$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の Ln—COT 間結合距離	51
図4-4.	$\text{Gd}(\text{COT})_2^-$ の価電子軌道と軌道相互作用図	52
図4-5.	$\text{Gd}(\text{COT})_2^-$ の価電子軌道 (電子密度の等値曲面 0.04)	53

図4-6.	Gd(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> の価電子軌道 (電子密度の等値曲面 0.03) . . . . .	53
図4-7.	錯体の軌道エネルギーと Ln—COT 間軌道相互作用 . . . . .	57
図4-8.	COT 軌道間の相互作用の模式図 . . . . .	59
図4-9.	Ln(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> の価電子軌道における Ln—COT 軌道間の重なり積分 . . . . .	60
図4-10.	Ln(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> の価電子軌道における COT 軌道間の重なり積分 . . . . .	60
図4-11.	Ln 原子軌道の<r>値 . . . . .	61
図4-12.	Ln—COT 間の共鳴積分 . . . . .	62
図4-13.	Ln(COT) <sub>2</sub> <sup>-</sup> の価電子軌道のエネルギー . . . . .	63
図4-14.	フラグメント軌道 $\phi_{Ln}$ のエネルギー $\alpha_{Ln}$ . . . . .	64
図4-15.	フラグメント軌道 $\phi_{COT}$ のエネルギー $\alpha_{COT}$ . . . . .	65
図4-16.	価電子軌道のランタノイド依存性の模式図 . . . . .	69
図5-1.	MCQDPT2 法による負イオン・中性状態のエネルギー準位図 . . . . .	72
図5-2.	4f <sub>e2u</sub> 軌道の占有数が 1 の中性状態のエネルギー分裂 . . . . .	81
図5-3.	4f <sub>e2u</sub> 軌道の占有数が 2 の中性状態のエネルギー分裂 . . . . .	82
図5-4.	4f <sub>e2u</sub> 軌道の占有数が 3 の中性状態のエネルギー分裂 . . . . .	83
図5-5.	4f 電子間の結合を考慮した場合の中性状態の分裂様式 . . . . .	88
図5-6.	CASSCF, MCQDPT2 法による X ピークの垂直脱離エネルギー . . . . .	89
図5-7.	Nd, Pm 錯体の負イオン始状態・中性終状態の自然軌道 e <sub>2u</sub> . . . . .	92
図6-1.	SO-MCQDPT 法による負イオン Ce, Sm, Ho 錯体のエネルギー準位 . . . . .	95
図6-2.	SO-MCQDPT 法による負イオン光電子スペクトル . . . . .	100
図6-3.	SO-MCQDPT 法による線幅を考慮した負イオン光電子スペクトル . . . . .	102
図6-4.	SO-MCQDPT 法による X ピークの垂直脱離エネルギーと実験値の比較 . . . . .	103
図6-5.	MCQDPT2 II の方法による負イオン光電子スペクトル . . . . .	105
図6-6.	MCQDPT2 II の方法による負イオン光電子スペクトル (終状態のスピンを明示) . . . . .	106

## 略語一覧

An	actinide, アクチノイド (p.11)
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field, 完全活性空間自己無撞着場 (p.39)
CI	Configuration Interaction, 配置間相互作用 (p.37)
COT	cyclooctatetraene, シクロオクタテトラエン (p.9)
DFT	Density Functional Theory, 密度汎関数理論 (p.11)
ECP	Effective Core Potential, 有効内殻ポテンシャル (p.46)
HF	Hartree-Fock (p.8)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占軌道 (p.9)
MCSCF	Multi-Configuration Self-Consistent Field, 多配置自己撞着場法 (p.12)
MCQDPT2	MultiConfiguration Quasi-Degenerate Second-Order Perturbation Theory, 多配置近縮重二次摂動 (p.45)
SA-CASSCF	state-averaged CASSCF, 状態平均の完全活性空間自己無撞着場 (p.45)
SA-SCF	state-averaged SCF, 状態平均の自己無撞着場 (p.50)
VDE	Vertical Detachment Energy, 垂直脱離エネルギー (p.28)

# 1 序論

## 1. 1 ランタノイドと 4f 軌道

ランタノイド (Ln) は 4f 軌道に電子を収容していく一連の元素の総称であり (表 1-1 参照)、希土類元素、またはレアアースと呼ばれる。4f 軌道の特殊な性質、すなわち内殻部分に局在化した軌道であることに起因する様々な特性は、ランタノイド系の工業面・研究面における重要性の起源となっている。

表 1-1. ランタノイド原子・イオンの基底電子配置\*[1]。

原子番号	元素記号	名称	中性	I 価	II 価	III 価
57	La	ランタン	$5d^16s^2$	$5d^16s^1$	$5d^1$	
58	Ce	セリウム	$4f^15d^16s^2$	$4f^15d^16s^1$	$4f^2$	$4f^1$
59	Pr	プラセオジウム	$4f^36s^2$	$4f^36s^1$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	ネオジウム	$4f^46s^2$	$4f^46s^1$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	プロメチウム	$4f^56s^2$	$4f^56s^1$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	サマリウム	$4f^66s^2$	$4f^66s^1$	$4f^6$	$4f^5$
63	Eu	ユーロピウム	$4f^76s^2$	$4f^76s^1$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	ガドリニウム	$4f^75d^16s^2$	$4f^75d^16s^1$	$4f^75d^1$	$4f^7$
65	Tb	テルビウム	$4f^96s^2$	$4f^96s^1$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	ジスプロシウム	$4f^{10}6s^2$	$4f^{10}6s^1$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	ホルミウム	$4f^{11}6s^2$	$4f^{11}6s^1$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	エルビウム	$4f^{12}6s^2$	$4f^{12}6s^1$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	ツリウム	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}6s^1$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	イッテルビウム	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}6s^1$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	ルテチウム	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}5d^16s^1$	$4f^{14}6s^1$	$4f^{14}$

\*これら全てに共通の希ガス基底電子配置[Xe] =  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$  は省略している。

ランタノイド元素は 1960 年代頃から様々な分野で用いられてきた。例えば 1980 年の文献[2]ではカラーテレビの赤色蛍光体としての Eu、保磁力などの特性に優れた希土類コバルト磁石としての Sm の活用が記されている。また 1974 年の文献[3]では、光互換性のある Ce や Eu が感光ガラスや透過率可変ガラスに用いられ、熱中性子吸収断面積の大きい Gd が原子炉の制御材に利用さ

れていることが記されている。ランタノイドは磁性体、光学材料としての機能に優れているが、磁性に関しては永久磁石として既に実用化されている Sm-Co, Nd-Fe-B, Pr-Fe-B 系等の化合物[4]に加え、最近では特に単分子磁石としての応用を期待されており、研究が盛んに進められている[5-7]。ランタノイドのこのような物性は 4f 電子の性質と密接に関係している。

4f 軌道の概形を図 1-1 に示した。4f 軌道は軌道角運動量  $l=3$ 、その  $z$  軸成分がそれぞれ  $m_l=-3$  ~  $3$  に対応する 7 つの軌道である。

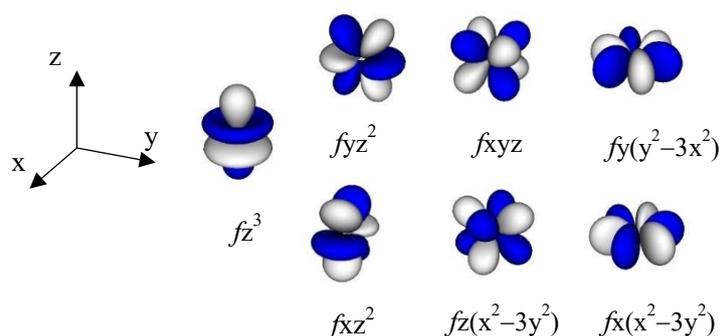


図 1-1. 4f 軌道の概形。

4f 軌道は空間的な広がりが小さく、より外側に分布している 5s, 5p 電子によって外部環境から遮蔽されている。そのため化合物中でも 4f 軌道の不対電子は保存され、結果として 4f 電子由来の大きな磁気モーメントとスピンの源となる。さらに配位子等の外部環境による影響は、7 つの 4f 軌道の縮重をわずかに分裂させ、これにより 4f 電子配置の異なる多数の低励起状態が生じる。ランタノイド系の光学材料では 4f 電子が関与する 4f-4f 遷移、4f-5d 遷移の特徴的な吸収・発光を利用している。外部環境の影響を受けにくい 4f 電子の特性のため、これらの遷移によるランタノイド系の発光は強い強度と低い化合物依存性を示す。また 4f 軌道の内殻性のため、ランタノイドは一般に 3 価イオンとして安定に存在する。

実用上重要な元素である一方、ランタノイドはよく知られているように、コストが高く、資源が偏在していて安定供給性が難しいため、新材料設計には理論によるアプローチが必要不可欠である。しかし、ランタノイド系の電子状態の理論的取り扱いには多くの困難が付随してきた。これは主に、ランタノイドの豊富な物性の起源である 4f 軌道の特性に起因する。以下ではランタノイドの電子状態、およびその理論計算について説明する。

## 1. 2 ランタノイドの電子状態

金属錯体の電子状態は、配位子場中におかれた開殻電子の状態によって記述される。したがって、遷移金属ならば  $d^n$  部分、ランタノイドやアクチノイドならば  $f^n$  部分の電子状態を決定することが目的となる。開殻電子では (1) 静電相互作用と (2) 配位子場効果が重要であり、さらに重原子系では (3) スピン軌道相互作用の効果が強くなる。ランタノイド系では  $4f$  軌道の内殻的な性質のため、配位子場効果は弱い。したがって静電相互作用とスピン軌道相互作用で決まるランタノイドイオンの波動関数に、弱い摂動としての配位子場効果が加えられる。この状況を、 $4f^2$  電子系の  $\text{Pr}^{3+}$  と 1.3.1 節で述べる配位子シクロオクタテトラエン COT からなる錯体  $\text{Pr}(\text{COT})_2^-$  の準位を例として、図 1-2 に示す。

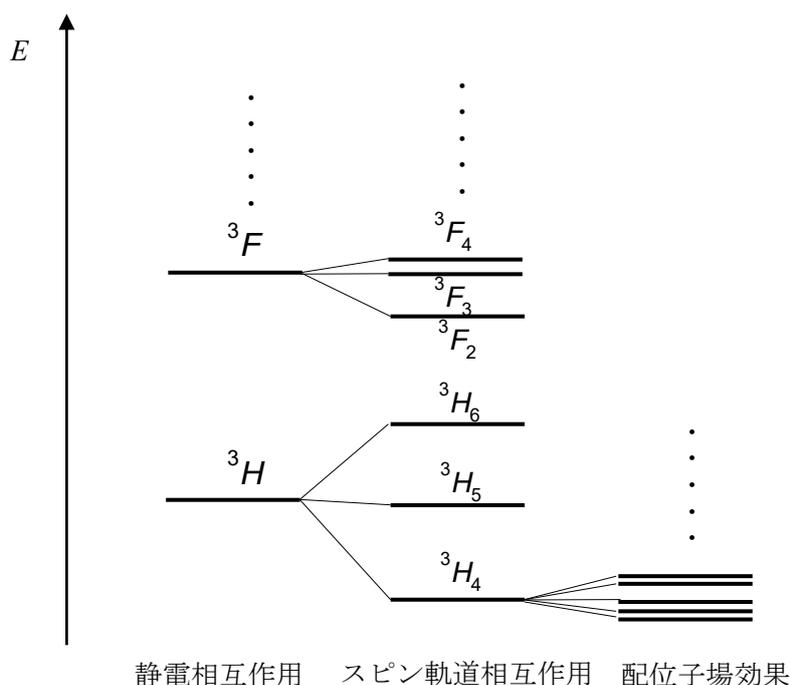


図 1-2.  $\text{Pr}(\text{COT})_2^-$  ( $4f^2$ ) のエネルギー分裂の様子。図中の記号は以下で説明する多重項  ${}^{2S+1}L$ ,  ${}^{2S+1}L_J$  を表す。

### 1. 2. 1 $LS$ 項

以降の表式には CGS 静電単位系を用いるが、第 3 章の理論計算手法以降では簡単化のため、原

子単位系を用いることとする。始めに  $4f^n$  系の静電相互作用を考える。これは電子間反発に起因し、開殻電子数が 2 以上の場合に生じる。相対論効果を考慮しない場合、 $N$  電子原子の電子状態はハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2.1)$$

を用いた Schrödinger 方程式

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (1.2.2)$$

の解である波動関数  $\Psi$  により記述される。 $\Psi$  は電子の空間座標  $\{\mathbf{r}_i\}$  とスピン座標  $\{\sigma_i\}$  の関数である。

(1.2.1) 式において、 $\hbar = h/2\pi$  で  $h$  はプランク定数を表し、 $m, e, r_i, r_{ij}$  はそれぞれ電子の質量、電荷素量、 $i$  番目の電子と核の間の距離、 $i$  番目の電子と  $j$  番目の電子の間の距離を表す。 $Z$  は核の原子番号を、 $Ze$  はその核電荷を表す。ここで (1.2.1) 式第一項は電子の運動エネルギー、第二項は電子と核の静電引力エネルギー、第三項は電子間の静電反発エネルギーを表す。この第三項のため、 $4f$  電子配置ごとに異なるエネルギーを示す。この項は Legendre 多項式による展開[8]

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos w_{ij}) \quad (1.2.3)$$

$$P_k(\cos w_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_{kq}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.2.4a)$$

$$= \sum_q (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_i, \phi_i) C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.2.4b)$$

を用いて、実際に評価できる。ここで、 $r_{<}$  ( $r_{>}$ ) は核に近い (遠い) 電子と核の距離を表し、 $w_{ij}$  は  $\mathbf{r}_i$  と  $\mathbf{r}_j$  の間の角度である。(1.2.4a) 式右辺は球面調和関数を用いた表式であり、(1.2.4b) は階級  $k$  の既約テンソル演算子  $C^{(k)}$  を用いた表式である。既約テンソル演算子は 1.4.3 節で説明するが、これは回転群の基底と同じ変換性を示すテンソル演算子を意味する。

(1.2.1) 式第三項は電子の全軌道角運動量の二乗演算子  $L^2$  と  $z$  方向成分演算子  $L_z$ 、および全スピン角運動量の二乗演算子  $S^2$  と  $z$  方向演算子  $S_z$  のいずれとも交換するため、波動関数はこれらの同時固有関数であり、この時電子間反発エネルギーは (1.2.4b) 式を用いて

$$E = \left\langle L \quad S \left| e^2 \sum_{i>j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_q (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_i, \phi_i) C_q^{(k)}(\theta_j, \phi_j) \right| L \quad S \right\rangle \quad (1.2.5)$$

となる。 $L^2, S^2$ の固有状態  $|LS\rangle$  は一般に、4f 電子配置の異なる複数の Slater 行列式の線形結合として与えられるが、一電子軌道の角度成分が球面調和関数で表されることを考えると、(1.2.5)式は電子間反発の大きさが、全軌道角運動量と全スピン角運動量それぞれの結合様式に依存することを表している。静電相互作用の固有状態  $|L, S\rangle$  を  $LS$  (多重) 項と呼ぶ。 $LS$  項は  $M_L(=-L, -L+1, \dots, L), M_S(=-S, -S+1, \dots, S)$  について縮重し、その縮重度は  $(2L+1)(2S+1)$  である。

## 1. 2. 2 スピン軌道相互作用

原子番号が大きいランタノイドでは相対論の効果が重要であり、(1.2.1) 式を用いた記述は粗い近似となる。相対論効果のうち、特にスピン軌道相互作用はエネルギー準位の分裂に重要な寄与を示す。スピン軌道相互作用は Schrödinger 方程式 (1.2.1), (1.2.2) 式の代わりに Dirac 方程式を解くことで直接求められるが、ハミルトニアン (1.2.1) 式に Breit - Pauli のスピン軌道結合演算子[9]

$$H_{\text{SO}} = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i^3} [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{s}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^3} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{s}_i - 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^3} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{s}_j \right\} \quad (1.2.6)$$

を加えて (1.2.2) 式を解いても得られる。ここで  $c$  は光速を表す。 $\mathbf{r}_i$  は電子  $i$  の位置ベクトルを表し、 $r_i = |\mathbf{r}_i|, r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  である。 $\mathbf{p}_i$  と  $\mathbf{s}_i$  は  $i$  番目の電子に関する運動量演算子とスピン角運動量演算子を表す。(1.2.6)式の第一項と第二項は電子の軌道運動とスピンの磁氣的相互作用を表し、これは各電子が核とその他の電子の作る静電場中を運動することに起因する。第三項は電子の軌道運動と他の電子のスピンの磁氣的相互作用を表す。第三項の寄与は原子番号の増加に伴い減少し [10,11]、重原子系のランタノイドでは無視してよい。また第二項の効果を核の電荷に対する遮蔽効果として取り込むと、(1.2.6) 式は有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  を用いた一電子項

$$H_{\text{SO,approx}} = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{r_i^3} [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i] \cdot \mathbf{s}_i = \sum_i^N \xi(r_i) \mathcal{V}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.2.7)$$

で近似される。 $\xi(r_i)$  は  $r_i$  に依存する関数であるが、後に説明するように、この第 1 章の概略説明においては、スピン軌道相互作用により分裂した準位間のエネルギー間隔を与える定数  $\xi$  (スピン軌

道結合定数) とみなす。

スピン軌道相互作用により、各電子の軌道角運動量  $l_i$  とスピン角運動量  $s_i$  が結合すると、多電子系の波動関数は  $LS$  項の代わりに合成全角運動量  $J^2, J_z$  の固有状態  $|J, M_J\rangle$  となる。この固有状態の記述には、スピン軌道相互作用が 1.2.1 節で説明した静電相互作用に比べ弱い場合は  $LS$  結合様式を、強い場合は  $jj$  結合様式を用いる。 $LS$  結合ではスピン軌道結合状態を  $LS$  項により展開し、 $jj$  結合では各電子の全角運動量演算子の固有状態  $|j_i^2, m_{j,i}\rangle (i = 1, \dots, N)$  を用いて展開する。3価ランタノイドイオンの基底状態では通常、 $LS$  結合様式を用いることにより、 $^{2S+1}L_J$  の波動関数を

$$|LSJM_J\rangle = \sum_{M_L} \sum_{M_S} |LM_L SM_S\rangle \langle LM_L SM_S | JM_J\rangle \quad (1.2.8)$$

と展開でき、この時スピン軌道相互作用のエネルギーは近似的に

$$E_J = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (1.2.9)$$

と表される[12]。この時、同じ  $LS$  項から生じる状態間のエネルギー差は Lande の間隔則[8]

$$E(J) - E(J-1) = \lambda J \quad (1.2.10)$$

に従う。ここで  $\lambda$  は各  $LS$  項に固有のパラメータで、 $4f$  電子数を  $n$  とおくと、スピン軌道結合定数  $\xi$  を用いて

$$\lambda = \begin{cases} \frac{\xi}{n} (1 \leq n \leq 6) \\ -\frac{\xi}{14-n} (8 \leq n \leq 13) \end{cases} \quad (1.2.11)$$

として与えられる[12]。 $n = 7$  の  $Gd^{3+}$  では  $4f$  殻が半閉殻のため、 $L = 0$  となりスピン軌道相互作用は生じない。この固有状態  $|J, M_J\rangle$  は  $J_z$  の固有値  $M_J$  について  $(2J+1)$  重に縮重している。

Hund の規則によると、多数の  $LS$  項のうち、最安定の基底  $LS$  項は最大の  $L, S$  を持つ。また (1.2.11)式より、 $4f$  電子数が 1~6 のランタノイドでは最小の  $J$  を、8~13 のランタノイドでは最大の  $J$  を持つ項が最安定となる。3 価ランタノイドイオンの基底項を表 1-2 に示す。

スピン軌道相互作用では電子の軌道角運動量とスピン角運動量の結合を扱うが、軌道角運動量の結合やスピン角運動量の結合に関連する行列要素を求める場合もある。2 つの角運動量の結合の表式には Clebsch-Gordan 係数が用いられる。

表 1-2.3 価ランタノイドイオンの基底項。

	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>
電子配置	[Xe]	[Xe] 4f <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
基底項	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
		Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
電子配置		[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>
基底項		<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

### Clebsch-Gordan 係数

角運動量演算子 ( $\mathbf{j}_1^2, j_{1z}$ ) の固有状態を  $|j_1 m_1\rangle$ , ( $\mathbf{j}_2^2, j_{2z}$ ) の固有状態を  $|j_2 m_2\rangle$  とおき、 $(\mathbf{j}^2 = \mathbf{j}_1^2 + \mathbf{j}_2^2, j_z = j_{1z} + j_{2z})$  の固有状態を  $|j m\rangle$  とおく。この時、これらの状態間の関係式

$$|j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m\rangle \quad (1.2.12)$$

に現れる係数  $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m\rangle$  を Clebsch-Gordan 係数と呼ぶ。この係数は  $m = m_1 + m_2$  を満たす時のみゼロと異なる値を持つ。3-j 記号を用いると、Clebsch-Gordan 係数は

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m\rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (1.2.13)$$

と 3 つの角運動量を対等に扱う対称性の高い表式で表される。

LS 結合方式によるスピン軌道結合状態 (1.2.8) 式に現れた展開係数  $\langle L M_L S M_S | J M\rangle$  も Clebsch-Gordan 係数であり、この場合は全軌道角運動量と全スピン角運動量の結合を表す。軌道角運動量やスピン角運動量など、原子・分子の角運動量に関する回転群 SO(3) の Clebsch-Gordan 係数は表としてまとめられており、実際の計算にこれらの値を使うことができる。

### 1. 2. 3 配位子場効果

ランタノイド系の 4f 電子に対する配位子場の効果は近似的に、(1) 4f 軌道に及ぼす静電効果と (2) 4f—配位子間の軌道相互作用の二つに分けられる。(2) は 4f 軌道の拡がり小さいことからほぼ無視でき、したがって (1) の静電効果が主要となり、これは結晶場効果と呼ばれるこ

とが多い。結晶場によるエネルギー変化を評価するには、配位子が作る静電ポテンシャル  $V$  を球面調和関数で展開し、 $(L^2, L_z, S^2, S_z)$  の同時固有状態  $|L M_L S M_S\rangle$  を基底にして行列要素を求めればよい。

一般に結晶場のポテンシャル  $V$  は電子間反発エネルギー (1.2.5) と異なり  $M_L$  に依存する。これは結晶場効果のため 4f 軌道間の縮重が解けると、4f 電子の軌道角運動量間の結合により系のエネルギーが決定されることを示す。このため  $M_L$  (スピン軌道相互作用を含めた場合には  $M_J$ ) に関する縮重は部分的に解ける。

閉殻の 5s, 5p 電子による外側からの遮蔽のため、結晶場効果による 4f 軌道の分裂は小さく、結果として異なる 4f 電子配置に対応する多数の擬縮重状態が生じる。このような系では第 2 章で説明するように、静的電子相関の影響が顕著になり、波動関数は複数の電子配置に対応する Slater 行列式の線形結合で表されるようになる。

#### 1. 2. 4 ランタノイド収縮

一般に同族元素内では原子番号の増加につれ、価電子軌道は拡がり、イオン半径は増大する傾向にある。しかし遷移金属のイオン半径は、第四周期から第五周期にかけて顕著に増加する一方、第五周期から第六周期にかけてはほとんど増加しないか、減少する [13]。この現象はランタノイド収縮と呼ばれ、その原因の一つは 4f 殻の特性にある。角運動量の大きな 4f 電子は遠心ポテンシャルのため、核に十分近づくことができない。このため 5s や 5p などの、主量子数は大きい軌道角運動量の小さな電子に対する核電荷の遮蔽効果は小さい。これにより、ランタノイド系列以降の元素の価電子軌道の拡がり強く収縮し、イオン半径は小さくなる。ランタノイド収縮については Hartree-Fock (HF) 計算、Dirac-Hartree-Fock (DHF) 計算により、4f 殻の不完全な遮蔽効果と相対論効果による価電子軌道の収縮が同程度の重みで寄与していることが示された[14]。

ランタノイド系列のイオン半径についても 4f 殻の影響は見られる。ランタノイドイオンの半径は 5s, 5p 軌道の広がりをほぼ反映するが、より内殻側に拡がる 4f 電子の不完全な遮蔽効果により、これらの軌道は原子番号の増加と共に収縮する。同一周期内で原子番号の増加に伴いイオン半径

が減少するのは、一般の系列についても見られる現象であるが、ランタノイド系列の場合、最外殻の電子配置  $5s^25p^6$  は共通のまま、イオン半径の減少が見られる点で特異である。

### 1. 3 Ln-COT 錯体

#### 1. 3. 1 シクロオクタテトラエン (COT)

Hückel 則によると、八員環有機分子シクロオクタテトラエン  $C_8H_8$  (cyclooctatetraene = COT) は 2 価負イオンの時 10 個の  $\pi$  電子を有し、芳香族の安定性を獲得する。しかし、この 2 価イオンは気相中では数フェムト秒オーダーの短い寿命を有し[15]、即座に電子を放出するため、その構造・性質に関する実験調査は困難である。

大きな基底関数を用いた結合クラスター計算によると、気相中の単離 2 価負イオン  $COT^{2-}$  は芳香族性を有する平面構造で、全ての C-C 結合が等価な  $D_{8h}$  点群の幾何構造を示す[16]。図 1-3 に 2 価負イオン COT の 8 つの  $\pi$  軌道を示した。軌道概形の赤線は分子平面に直交する節面と分子平面の交線を示す。基底状態の電子配置は  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4(e_{2u})^4$  であり、最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) は  $e_{2u}$  対称の  $\pi$  軌道である。

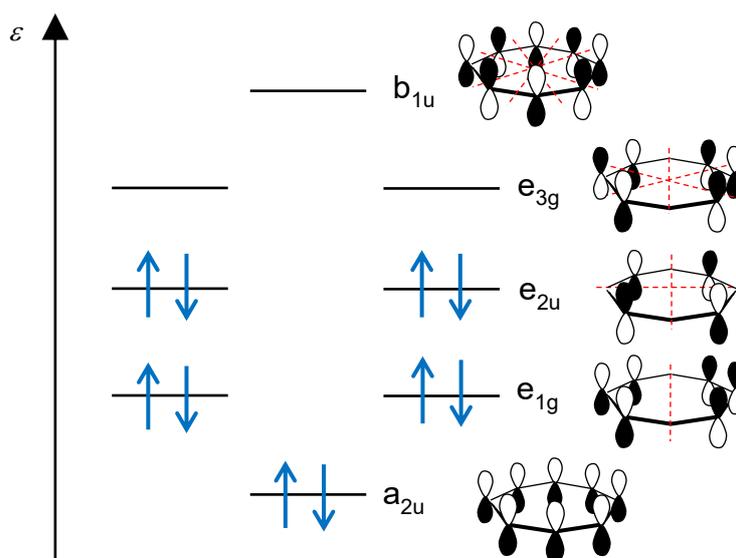


図 1-3. 2 価負イオン COT の 8 つの  $\pi$  軌道。  $D_{8h}$  点群での既約表現を記載。

一方、1価負イオン  $\text{COT}^-$  の  $D_{8h}$  構造での基底電子配置は  $(a_{2u})^2(e_{1g})^4(e_{2u})^3$  であり、縮重した  $e_{2u}$  軌道に3電子収容するため、1次の Jahn-Teller 効果による分子構造の変形が生じる。電子常磁性共鳴(EPR)[17]と核磁気共鳴(NMR)[18]の測定、紫外可視分光法[19]により溶液中の  $\text{COT}^-$  は平面構造を取ることが確認され、ab initio 計算[20]により、気相中の  $\text{COT}^-$  は結合交替を示す  $D_{4h}$  構造を取ることが示された。 $\text{COT}^{2-}$ ,  $\text{COT}^-$  のポテンシャルエネルギー面の模式図を図 1-4 に示す。 $\text{COT}^-$  の  $D_{8h}$  構造は、 $D_{4h}$  構造のポテンシャルエネルギー面の円錐交差点にあたる。

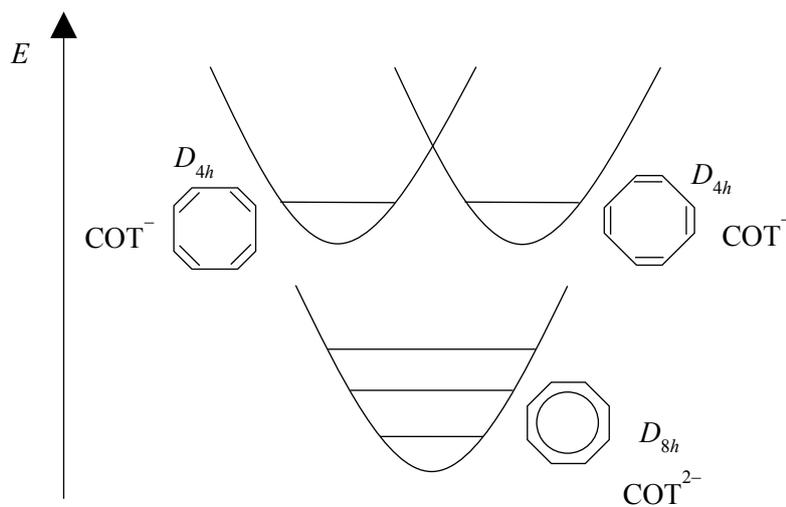


図 1-4.  $\text{COT}^{2-}$ ,  $\text{COT}^-$  のポテンシャルエネルギー面の模式図。

### 1. 3. 2 Ln-COT 錯体の実験・理論研究

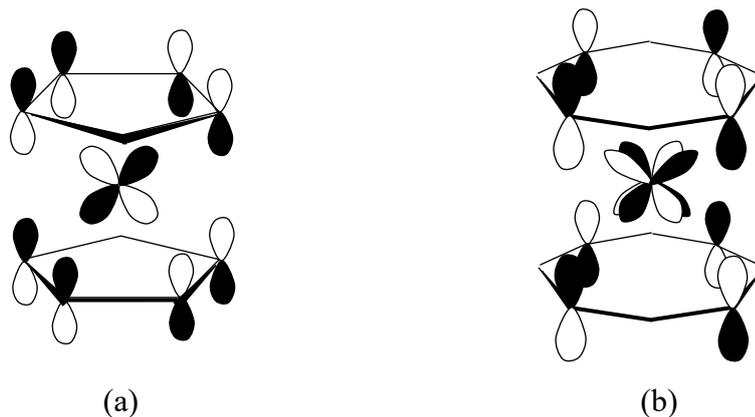


図 1-5. 金属—配位子間軌道相互作用。(a) d ブロック元素の有機金属錯体メタロセン ( $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 = \text{M}(\text{Cp})_2$ ) に見られる  $d-\pi$  軌道間相互作用と、(b) f ブロック元素の有機金属錯体  $\text{M}'(\text{C}_8\text{H}_8)_2 = \text{M}'(\text{COT})_2$  について想定された  $f-\pi$  軌道間相互作用。

4f軌道に電子を収容するランタノイドと5f軌道に電子を収容するアクチノイド(An)はfブロック元素と呼ばれるが、これらの有機金属はその独特な性質のため、有機金属化学の分野で長年注目を集めてきた[21-27]。典型的なfブロック系有機金属錯体は1.3.1節で説明したCOTと、その置換体を配位子とする一連の錯体である。特に、1968年、StreitwieserとMüller-Westerhoffにより、アクチノイド系列のウランを含む $U(COT)_2$ 錯体の合成[28]が報告されて以降、 $M(COT)_2$ 型の錯体は注目されてきた。 $U(COT)_2$ は遷移金属の典型的な有機金属錯体メタロセンの類縁体と考えられ、メタロセンがd電子と配位子 $\pi$ 電子間の軌道相互作用を示すように、f- $\pi$ 間の軌道相互作用を示す錯体と考えられていた(図1-5)。

このような新規な配位状態と金属-配位子相互作用が期待されたことから、アクチノイド系列・ランタノイド系列のCOT錯体が次々と合成され、その幾何構造や反応性等に関する研究が行われた。ランタノイド系列では $Eu(COT)$ 、 $Yb(COT)$ 錯体[29]やCe, Pr, Nd, Sm, Tbの $Ln(COT)_2K$ 塩[30]、また $Ce(COT)_2$ 錯体[31]の合成が行われた。これらの幾何構造や化学的性質に関する実験的解析[32-37]により、Ln-COT錯体は強いイオン結合から成ることが示された。配位子のCOTは1.3.1節で説明した通り、2価負イオンの時に芳香族性を示す。したがって3価のランタノイドと2価負イオンCOTから成り、形式電荷 $Ln^{3+}(COT^{2-})_2$ で表される負イオン錯体 $Ln(COT)_2^-$ は、通常安定な電子構造を示す。一方、4f殻が半閉殻、閉殻になる2価イオンとして特別な安定化を得るEu, Ybの $Ln(COT)_2K$ 塩は、他のLnと同じ条件下では安定に合成されず[30]、これらのCOT錯体は他のLnと異なる電子状態を有することが示唆された。

Ln-COT錯体の中でも、一次元多層化錯体 $Ln_n(COT)_m$ は特に興味深い。LnとCOTが交互に並ぶこの錯体は、レーザー蒸着法により気相合成され、その後分光法[38-42]、Na原子ドープ[43]により解析された。また密度汎関数理論(DFT, Density Functional Theory)計算により $Eu_n(COT)_n$ ( $n=1\sim4$ )とその負イオン錯体の電子状態に関する理論解析が行われ[41,42]、これらの価電子軌道のエネルギーに対し、分子内静電効果が重要な役割を果たすことが示された。このような多数のランタノイド原子を含む化合物は4f電子間の相互作用を最適化することで優れた磁性を獲得する可能性があり、理論設計の重要性が極めて高い。しかし先述の通り、ランタノイド化合物の電子状態

は高度に複雑化しており、最も単純な  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の電子状態解析も課題が山積している。

$\text{Ln}(\text{COT})_2$  と  $\text{An}(\text{COT})_2$  の結合様式に関する先行研究の多くは、ランタノイドの原子軌道の結合への寄与に着目した分析を行っている[44-64]。  $\text{An}(\text{COT})_2$  については、光電子分光[53,55,57]や DFT 法[48-49,54,56,61-63]、半経験的計算[60]、*ab initio* 計算[50,51,58,64]による理論解析により、COT の価電子  $\pi$  軌道と金属の原子軌道との相互作用が詳しく調査された。その結果、5f, 6d 軌道と  $\pi$  軌道との間に顕著な相互作用が見られ、また 5f 軌道の寄与は 6d 軌道に比べて小さいことが示された。一方  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  については、拡張 Hückel 法による分子軌道計算[47]と多配置自己無撞着場法 (Multi-Configuration Self-Consistent Field, MCSCF) [46,50,51]から 4f 軌道の結合への寄与は小さいことが示された。また溶液中の反応性から、 $\text{Ln}(\text{COT})_2$  は  $\text{An}(\text{COT})_2$  に比べて強いイオン結合性を示す[33]ことが明らかとなった。ランタノイド錯体とアクチノイド錯体の性質の差は 4f 軌道と 5f 軌道の性質から説明できる。f 軌道の結合への関与は主に図 1-5(b) に示したような、COT の HOMO  $\pi$  との軌道相互作用を通じて生じる。5f 軌道は相対論効果のため比較的高エネルギー領域に存在し、かつ軌道の拡がりも大きい。そのため HOMO  $\pi$  とエネルギー的に近接しており、軌道間の重なりも大きく、結果として顕著な軌道相互作用が生じる[51,65]。一方、4f 軌道は内殻的な性質が強いことため HOMO  $\pi$  と大きなエネルギー差を示すうえ、軌道の重なりは無視できる程度であり、配位子軌道との混合はほとんど起こらない。この状況は一般のランタノイド化合物と同じである。

$\text{Ln}(\text{COT})_2$  における 4f-配位子間の特殊な相互作用の可能性は、Neumann と Fulde により初めて言及された[66]。彼らは 4f 電子系の  $\text{Ce}(\text{COT})_2$  について、4f 軌道と  $\pi$  軌道の一重項結合により、一重項基底状態が特別に安定化することを予言した。その後、Dolg らによる MCSCF 計算[67]から、 $\text{Ce}(\text{COT})_2$  の基底状態は一重項であり、その波動関数は主配置  $4f^1 \pi^3$  と副配置  $4f^0 \pi^4$  の混合により表されることが明らかとなった。X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定や磁気測定などにより、 $\text{Ce}(\text{COT})_2$  のこのような電子構造は実際に確認された[68-70]。さらに  $\text{Nd}(\text{COT})_2$  と  $\text{Tb}(\text{COT})_2$ ,  $\text{Yb}(\text{COT})_2$  についての理論計算[46,51]により、この特殊な 4f-配位子間相互作用は前期の  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  において顕著である一方、Ln の原子番号の増加と共にその強度は弱くなることが示された。これは 4f 軌道の内殻性が強まることで、配位子との相互作用が減少することから説明された。

$\text{Ln}(\text{COT})_2$ については最近、慶應義塾大学化学科の中嶋グループにより、 $\text{Pm}$ を除くすべての  $\text{Ln}$  錯体について、負イオン光電子スペクトルが測定された[71]。これらのスペクトルは顕著なランタノイド依存性を示すことから、本研究ではこれらの結果に基づき、*ab initio* 計算による電子状態解析を行った。 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ の負イオン光電子スペクトルの詳細は第2章に示す。

### 1. 3. 3 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ 錯体の幾何構造と対称性

$\text{Ce}(\text{COT})_2\text{K}$  についての X 線結晶構造解析[32]により、負イオン  $\text{Ce}(\text{COT})_2^-$  は  $D_{8h}$  点群の幾何構造を取ることが確認されている。これは  $D_{8h}$  構造の2つの平面 COT が向かい合い、その中央にランタノイドを挟んだ構造である (図 1-6)。

$D_{8h}$  点群の幾何構造を有する分子の一電子軌道や全波動関数の対称性は、 $D_{8h}$  点群の既約表現に属する。表 1-3 と表 1-4 は  $D_{8h}$  点群の指標表の代わりに、 $D_8$  点群の指標表と直積表を示す。 $D_{8h}$  点群の場合は  $D_8$  に反転対称を含めた対称操作 ( $i, 2(\text{S}_8)^3, 2\text{S}_8, 2\text{S}_4, \sigma_h, 4\sigma_v, 4\sigma_d$ ) を追加し、既約表現は表 1-3 に反転対称性のラベル  $g, u$  を追加する。したがって、負イオン錯体の波動関数は ( $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_{1g}, E_{2g}, E_{3g}$ ) あるいは ( $A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_{1u}, E_{2u}, E_{3u}$ ) のいずれかの既約表現に属する。表 1-4 も同様に、反転対称性のラベルを加え、 $g \times g = u \times u = g$  および  $g \times u = u$  から  $D_{8h}$  点群の直積表を得る。

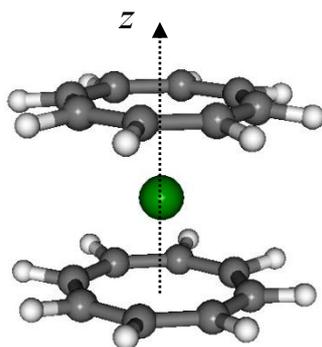


図 1-6.  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の  $D_{8h}$  点群の幾何構造。分子軸 (ランタノイドと COT 環の重心を通る軸) を  $z$  軸と定義する。

表 1-3.  $D_8$  点群の指標表。

	E	$2C_8$	$2C_4$	$2(C_8)^3$	$C_2(z)$	$4C_2'$	$4C_2''$	
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	z
A <sub>2</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	
B <sub>1</sub>	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	
B <sub>2</sub>	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	
E <sub>1</sub>	+2	$+(2)^{1/2}$	0	$-(2)^{1/2}$	-2	0	0	(x,y)
E <sub>2</sub>	+2	0	-2	0	+2	0	0	
E <sub>3</sub>	+2	$-(2)^{1/2}$	0	$+(2)^{1/2}$	-2	0	0	

表 1-4.  $D_8$  点群の既約表現の直積表[72]。

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
B <sub>1</sub>			A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>
B <sub>2</sub>				A <sub>1</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>
E <sub>1</sub>					A <sub>1</sub> , [A <sub>2</sub> ], E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub> , E <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , E <sub>2</sub>
E <sub>2</sub>						A <sub>1</sub> , [A <sub>2</sub> ], B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	E <sub>1</sub> , E <sub>3</sub>
E <sub>3</sub>							A <sub>1</sub> , [A <sub>2</sub> ], E <sub>2</sub>

\* $E_1 \times E_1, E_2 \times E_2, E_3 \times E_3$  の [ ] 内の既約表現は反対称積表現 (1.4.1 節参照) を表す。

COT の弱い配位子場中で、7 つの 4f 軌道は  $a_{2u}, e_{1u}, e_{2u}, e_{3u}$  の既約表現を示す 4 つの準位に分裂する。このため 4f 電子配置の異なる ( $L, M_L, S, M_S$ ) 固有状態のエネルギーは、配位子場の影響を受けて分裂する。4f 軌道に対する  $D_{8h}$  対称の配位子場の影響は  $C_{\infty v}$  の配位子場により表され、4f 軌道の分裂は  $m_l$  の絶対値に従う[73]。これにより、 $Ln^{3+}$  の  $LS$  項も  $M_L$  の絶対値に従って分裂する。 $m_l$  または  $M_L$  の固有状態の既約表現を表 1-5 に示す。

表 1-5. 軌道角運動量の  $z$  軸成分  $m_l$  と既約表現\*の関係 [74]。

$ m_l $	0**	1	2	3	4	5	6	7
	$A_1/A_2$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$B_1+B_2$	$E_3$	$E_2$	$E_1$

\* $D_8$  点群表示。 \*\*  $m_l = 0$  の状態の既約表現は  $A_1$  または  $A_2$  のどちらかである。

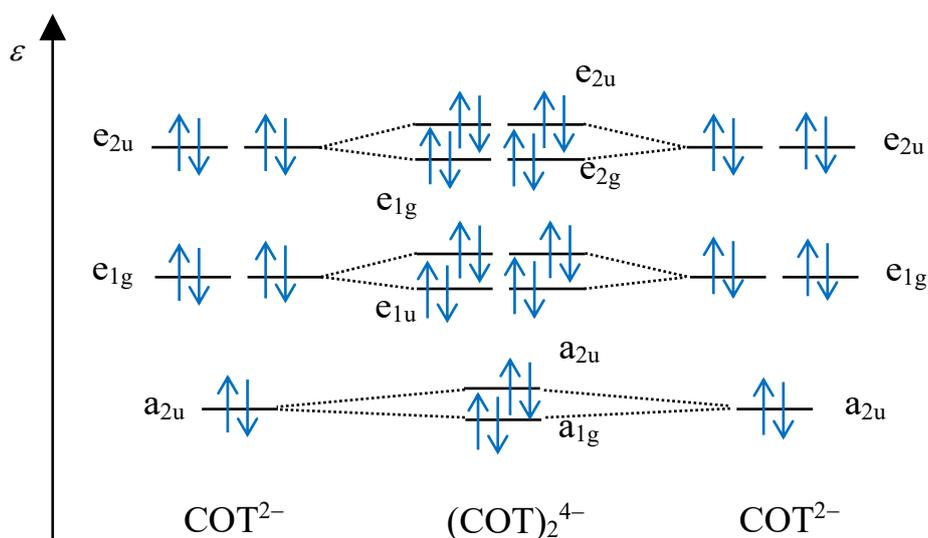


図 1-7. 負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の配位子軌道。  $D_{8h}$  点群の既約表現を示す。

負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  錯体の配位子軌道は、図 1-7 に示したように 2 つの 2 価負イオン  $\text{COT}^{2-}$  の軌道から形成される。図 1-3 の  $a_{2u}$  軌道 2 つから  $a_{1g}$ ,  $a_{2u}$  軌道が、 $e_{1g}$  軌道 2 つから  $e_{1g}$ ,  $e_{1u}$  軌道が、 $e_{2u}$  軌道 2 つから  $e_{2g}$ ,  $e_{2u}$  軌道が生じる。このうち結合性の軌道は  $a_{1g}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2g}$  軌道で、反結合性の軌道は  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  軌道である。負イオン錯体の価電子配置は  $4f^n(e_{2g})^4(e_{2u})^4$  となり、 $\text{Ln}$  の 4f 軌道のみ開殻であるから、4f 部分の  $M_L$  固有状態の既約表現が全波動関数の既約表現に等しくなる。

一方、中性錯体  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の価電子配置は  $4f^n(e_{2g})^4(e_{2u})^3$  となり、配位子の HOMO  $e_{2u}$  軌道も開殻となる。この時、中性錯体のエネルギー準位は  $\text{Ln}^{3+}$  部分の既約表現  $\Gamma_{\text{Ln}}$  と電子配置  $e_{2u}^3$  の配位子部分の既約表現  $\Gamma_{\text{COT}}$  の直積

$${}^{2S+1}\Gamma_{\text{Ln}}(4f^n) \times {}^2\Gamma_{\text{COT}}(e_{2u}^3) = {}^{2S}(\Gamma_{\text{Ln}} \times \Gamma_{\text{COT}}) + {}^{2S+2}(\Gamma_{\text{Ln}} \times \Gamma_{\text{COT}}) \quad (1.3.1)$$

に従い分裂する。ここで  $\text{Ln}^{3+}$  のスピン多重度を  $2S+1$  とおいた。開殻 4f 電子と COT  $e_{2u}$  軌道を占有する不対電子のスピン結合により、多重度  $2S$  の低スピン状態と  $2S+2$  の高スピン状態が生

じ、これは (1.3.1) 式右辺の第一項と第二項に対応する。

Jahn-Teller 効果による中性錯体の構造変化を無視すると、 $D_8$  点群の既約表現では  $\Gamma_{\text{COT}} = E_2$  であるから、 $\text{Ln}^{3+}$  の  $M_L = 0, 1, 2, \dots$  の中性状態は表 1-4 の直積表を用いて

$$M_L = 0 \text{ の状態 : } {}^{2S+1}A_2(4f^n) \times {}^2E_2(e_{2u}^3) = {}^{2S, 2S+2}E_2$$

$$|M_L| = 1 \text{ の状態 : } {}^{2S+1}E_1(4f^n) \times {}^2E_2(e_{2u}^3) = {}^{2S, 2S+2}E_1 + {}^{2S, 2S+2}E_3$$

$$|M_L| = 2 \text{ の状態 : } {}^{2S+1}E_2(4f^n) \times {}^2E_2(e_{2u}^3) = {}^{2S, 2S+2}A_1 + {}^{2S, 2S+2}A_2 + {}^{2S, 2S+2}B_1 + {}^{2S, 2S+2}B_2$$

等から既約表現とスピン状態が決定する。例えば  $|M_L| = 1$  の 4f 電子配置を持つ  $\text{Ln}^{3+}$  イオンの中性錯体は、 ${}^{2S}E_1, {}^{2S}E_3, {}^{2S+2}E_1, {}^{2S+2}E_3$  の 4 つの電子状態に分裂する。

表 1-4 と表 1-5 から求めた中性状態の既約表現を表 1-6 にまとめて示す。

表 1-6. 4f 部分の  $M_L$  と中性  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の電子状態の既約表現\*の関係。

$ M_L $ (4f)	0	1	2	3	4	5	6	7
	$E_2$	$E_1 + E_3$	$A_1 + A_2$ $+ B_1 + B_2$	$E_1 + E_3$	$2E_2$	$E_1 + E_3$	$A_1 + A_2$ $+ B_1 + B_2$	$E_1 + E_3$

\* $D_8$  点群表示。

## 1. 4 電子状態に関する群論基礎[75-78]

### 1. 4. 1 対称積表現と反対称積表現

同一表現  $\Gamma$  同士の積表現  $\Gamma \times \Gamma$  について考える。次元  $d$  の表現行列  $D^{(\Gamma)}$  の基底

$$\{\varphi_1, \dots, \varphi_d\} \quad (1.4.1)$$

$$\{\psi_1, \dots, \psi_d\} \quad (1.4.2)$$

を考えると、これらはいずれも元  $R$  について

$$R\varphi_j = \sum_i^d \varphi_i D_{ij}^{(\Gamma)}(R), \quad R\psi_l = \sum_k^d \varphi_k D_{kl}^{(\Gamma)}(R) \quad (1.4.3)$$

のように変換し、これらの積として得られる関数  $\{\varphi_j \psi_l\}$  もまた積表現  $D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma)}$  の基底をなす。

この時、

$$R(\varphi_j \psi_l + \varphi_l \psi_j) = \sum_{i,k}^d (\varphi_i \psi_k + \varphi_k \psi_i) D_{ij}^{(\Gamma)}(R) D_{kl}^{(\Gamma)}(R) \quad (1.4.4)$$

のように変換する関数

$$\Psi_{jl}^+ = \varphi_j \psi_l + \varphi_l \psi_j \quad (1.4.5)$$

と

$$R(\varphi_j \psi_l - \varphi_l \psi_j) = \sum_{i,k}^d (\varphi_i \psi_k - \varphi_k \psi_i) D_{ij}^{(r)}(R) D_{kl}^{(r)}(R) \quad (1.4.6)$$

のように変換する関数

$$\Psi_{jl}^- = \varphi_j \psi_l - \varphi_l \psi_j \quad (1.4.7)$$

はそれぞれ  $R$  の作用に関して閉じており、それぞれ異なる表現の基底を与える。 $\Psi_{jl}^+$  と  $\Psi_{jl}^-$  はそれぞれ添字の交換に対し対称、反対称であり、 $\Psi_{jl}^+$  を基底とする表現を対称積表現、 $\Psi_{jl}^-$  を基底とする表現を反対称積表現と呼ぶ。

対称積表現と反対称積表現の性質から、多電子波動関数の既約表現に関する情報が得られる。以下では同一表現の基底関数を用いて二電子系の波動関数  $\Psi(1, 2)$  を作る場合を考える。波動関数は電子の置換に対して反対称であるから、 $\Psi(1, 2)$  は

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (1.4.8)$$

を満たす。また  $m_s = \hbar/2, -\hbar/2$  のスピン関数  $\alpha, \beta$  を用いると、二電子系のスピン固有状態は三重項状態が

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \frac{1}{2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \quad \beta(1)\beta(2) \quad (1.4.9)$$

一重項状態が

$$\frac{1}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (1.4.10)$$

で表される。電子の置換に対し、(1.4.9) の 3 つは対称関数、(1.4.10) は反対称関数である。全体の波動関数は空間関数とスピン関数の積で与えられることから、三重項状態の空間関数は反対称積表現、一重項状態の空間関数は対称積表現となる。

例えば  $D_8$  点群の既約表現  $E_2$  について、表 1-4 より対称積表現は  $A_1, B_1, B_2$ , 反対称積表現は  $A_2$  である。したがって、縮重した  $E_2$  対称の軌道に 2 電子収容する場合、空間関数の既約表現は 3 重項状態では  $A_2$  と確定し、1 重項状態では  $A_1, B_1, B_2$  のいずれかとなる。

### 1. 4. 2 行列要素の選択則

群の表現  $\Gamma$  の変換性に従う演算子  $O(\Gamma)$  の行列要素

$$\langle \Gamma_1 \gamma_1 | O(\Gamma) | \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \quad (1.4.11)$$

は、直積  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  が既約表現  $\Gamma$  を含む場合のみ値を持つ。例えば (1.2.1) 式のハミルトニアン  $H$  は全対称の既約表現を示すが、指標表が実数の点群では、全対称の既約表現を与える直積は同一表現の直積  $\Gamma_1 \times \Gamma_1$  のみである。これにより、エネルギー固有状態は分子構造の点群のいずれかの既約表現に属する。

第 2 章で説明するように、光電子スペクトルでは照射した光の電場と電子の双極子モーメントの相互作用により、状態  $|\Psi_{\text{init}}\rangle$  から  $|\Psi_{\text{final}}\rangle$  への遷移を観測する。したがってこれらの状態間の遷移は双極子演算子  $\mu$  の行列要素

$$\langle \Psi_{\text{final}} | \mu | \Psi_{\text{init}} \rangle = \langle \Psi_{\text{final}} | -e \sum_i r_i | \Psi_{\text{init}} \rangle \quad (1.4.12)$$

がゼロでない場合のみ許容される。 $D_8$  点群の場合、表 1-3 より  $(x, y)$  は  $E_1$ ,  $z$  は  $A_2$  の変換性を示し、またこれらは反転  $u$  対称であるから、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の負イオン光電子スペクトルでは

$$\Gamma_{\text{init}}(\Psi_{\text{init}}) \times \Gamma_{\text{final}}(\Psi_{\text{final}}) = A_{2u} \text{ or } E_{1u} \quad (1.4.13)$$

を満たす既約表現の組み合わせ  $(\Gamma_{\text{init}}, \Gamma_{\text{final}})$  を与える状態間の遷移が観測される。

### 1. 4. 3 Wigner-Eckart の定理

演算子の行列要素は、演算子と基底関数の対称性を反映する。この性質を利用することにより、行列要素の計算を簡便に行うことが可能となる。始めに、関心のある演算子が回転群の基底と同じ変換性

$$R T_q^{(k)} R^{-1} = \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} D_{q'q}^{(k)}(R) \quad (1.4.14)$$

を示すテンソル演算子  $\mathbf{T}^{(k)}$  の形で展開されるとする。 $\mathbf{T}^{(k)}$  は  $2k+1$  個の要素

$$\{T_q^{(k)}, q = -k, -k+1, \dots, k\} \quad (1.4.15)$$

を持ち、階級  $k$  の既約テンソル演算子と呼ばれる。例えば角運動量  $\mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$  や  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$  は階級 1 の既約テンソル演算子である。また方位量子数  $l$  の電子の角度部分を表す球面調和関数は

階級  $l$  の既約テンソル演算子である。Wigner-Eckart の定理によると、回転群の基底関数  $|j m\rangle$  について、階級  $k$  の既約テンソル演算子  $T_q^{(k)}$  の行列要素は

$$\begin{aligned} \langle j m | T_q^{(k)} | j' m' \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle j' m' k q | j m \rangle \langle j || T^{(k)} || j' \rangle \\ &= (-1)^{-j'+k-m} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ m' & q & -m \end{pmatrix} \langle j || T^{(k)} || j' \rangle \end{aligned} \quad (1.4.16)$$

を満たす。ここで  $\langle j' m' k q | j m \rangle$  は Clebsch-Gordan 係数である。(1.4.16) 式は、左辺を幾何学的な  $(m, m', q)$  に依存する Clebsch-Gordan 係数とそれ以外とに分けて評価できることを表し、 $\langle j || T^{(k)} || j' \rangle$  を還元行列要素と呼ぶ。これにより、還元行列要素を一度求めると、対応する Clebsch-Gordan 係数をかけることで  $|j m\rangle$  基底表示の一連の行列要素が得られる。

原子の電子間反発項 (1.2.1 節) や配位子場の静電ポテンシャル (1.2.3 節) は既約テンソル演算子で展開されるため、その行列要素は(1.4.16) 式を用いて計算できる。また第 6 章のピーク強度の計算では  $S_z$  の固有値が異なる一連のスピン固有状態  $|S, M_S\rangle$  および  $|S', M_S'\rangle$  を基底とした既約テンソル演算子の行列要素を(1.4.16)式の関係を利用して求める。

Wigner-Eckart の定理は回転群だけでなく、点群の演算子と基底関数に対しても拡張される。点群に対する Wigner-Eckart の定理は、既約表現  $\Gamma$  に属する演算子  $\mathbf{O}(\Gamma \gamma)$  の行列要素を

$$\langle \Gamma_1 \gamma_1 | \mathbf{O}(\Gamma \gamma) | \Gamma_2 \gamma_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{g(\Gamma_1)}} \langle \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma \gamma | \Gamma_1 \gamma_1 \rangle \langle \Gamma_1 || \mathbf{O}(\Gamma) || \Gamma_2 \rangle \quad (1.4.17)$$

として与える。 $g(\Gamma_1)$  は既約表現  $\Gamma_1$  の縮重度を表す。回転群の場合の Clebsch-Gordan 係数に対応する係数  $\langle \Gamma_2 \gamma_2 \Gamma \gamma | \Gamma_1 \gamma_1 \rangle$  は表現  $\Gamma_1, \Gamma_2$  の結合を表し、 $\langle \Gamma_1 || \mathbf{O}(\Gamma) || \Gamma_2 \rangle$  は還元行列要素を示す。これらの項はそれぞれ独立に評価できる。行列要素に関する選択則から、この還元行列要素は直積  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  が  $\Gamma$  を含む場合のみ、ゼロでない値を持つ。

#### 1. 4. 4 再結合係数

量子力学では 3 つの角運動量の固有状態  $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle, |j_3, m_3\rangle$  を結合する際、全角運動量の固有状態  $|J, M\rangle$  の表式は結合の順番に依存する。すなわち、初めに  $|j_1, m_1\rangle$  と  $|j_2, m_2\rangle$  を

結合し、得られた  $\mathbf{j}_{12}, j_{12}$  の固有状態  $|j_{12}, m_{12}\rangle$  を  $|j_3, m_3\rangle$  と結合する場合、(1.2.12)式の Clebsch-Gordan 係数を用いて

$$|j_{12} m_{12}\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}\rangle \quad (1.4.18)$$

$$|(j_1 j_2) j_{12} j_3 J M\rangle = \sum_{m_{12}} \sum_{m_3} |j_{12} m_{12} j_3 m_3\rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | J M\rangle \quad (1.4.19)$$

を得る。一方、初めに  $|j_2, m_2\rangle$  と  $|j_3, m_3\rangle$  を結合し、得られた  $\mathbf{j}_{23}, j_{23}$  の固有状態  $|j_{23}, m_{23}\rangle$  を  $|j_1, m_1\rangle$  と結合する場合、

$$|j_{23} m_{23}\rangle = \sum_{m_2} \sum_{m_3} |j_2 m_2 j_3 m_3\rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}\rangle \quad (1.4.20)$$

$$|j_1 (j_2 j_3) j_{23} J M\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_{23}} |j_1 m_1 j_{23} m_{23}\rangle \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | J M\rangle \quad (1.4.21)$$

となる。2つの結合様式(1.4.19)式と(1.4.21)式は  $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle, |j_3, m_3\rangle$  が張る同一の空間を異なる基底で表すため、ユニタリ変換の関係にあり、これらの間の変換行列要素は

$$|(j_1 j_2) j_{12} j_3 J M\rangle = \sum_{j_{23}} |j_1 (j_2 j_3) j_{23} J M\rangle \langle j_1 (j_2 j_3) j_{23} J | (j_1 j_2) j_{12} j_3 J\rangle \quad (1.4.22)$$

の展開係数  $\langle j_1 (j_2 j_3) j_{23} J | (j_1 j_2) j_{12} j_3 J\rangle$  として与えられる。この係数を再結合係数 (recoupling coefficient) と呼び、スカラー積の形式で与えられるため、角度成分  $M$  には依存しない。Clebsch-Gordan 係数は 3-j 記号を用いて表すことができたが、(1.4.18)~(1.4.21) 式より (1.4.22) 式の再結合係数は 4つの Clebsch-Gordan 係数を含む。また再結合係数は、4つの 3-j 記号の積として与えられる 6-j 記号を用いて表すことができる。

同様の議論は点群の既約表現に属する基底関数に対しても行われる。3つの表現  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  の基底関数  $|\Gamma_1, \gamma_1\rangle, |\Gamma_2, \gamma_2\rangle, |\Gamma_3, \gamma_3\rangle$  を結合させて  $|\Gamma, \gamma\rangle$  を得る場合、 $|\Gamma_1, \gamma_1\rangle$  と  $|\Gamma_2, \gamma_2\rangle$  の結合状態を  $|\Gamma_{12}, \gamma_{12}\rangle$  と表し、 $|\Gamma_2, \gamma_2\rangle$  と  $|\Gamma_3, \gamma_3\rangle$  の結合状態を  $|\Gamma_{23}, \gamma_{23}\rangle$  と表すと、再結合係数は

$$|(\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma \gamma\rangle = \sum_{\Gamma_{23}} |\Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma \gamma\rangle \langle \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma | (\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma\rangle \quad (1.4.23)$$

で与えられる。

## 参考文献

1. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, p. 3, Table 1-1.
2. 「レア・アース—その特性と応用—」、加納剛・柳田博明編、技能堂、1980年
3. 「希土類元素の化学」、N. E. Topp、塩川二郎・足立吟也訳、化学同人、1974年
4. 「希土類の材料技術ハンドブック：基礎技術・合成・デバイス製作・評価から資源まで」、足立吟也・佐々木正元・吉田紀史編、NTS、2008年
5. N. Ishikawa, *Polyhedron*. 26 (2007) 2147.
6. L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3092.
7. J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13556.
8. E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1961.
9. S. R. Langhoff, *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York, 1977.
10. J. Hata, I. P. Grant, B. P. Das, *J. Phys.* B16 (1983) L189.
11. K. K. Baeck, Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5775.
12. E. Sanoyama, H. Kobayashi, S. Yabushita, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 451 (1998) 189.
13. R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
14. P. S. Bagus, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.* 33 (1975) 408.
15. T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1119.

16. A. Y. Sokolov, D. B. Magers, J. I. Wu, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, III., J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 4436.
17. H. L. Strauss, T. J. Katz, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 85, 1963 (2360).
18. T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3785.
19. P. I. Kimmel, H. L. Strauss, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2813.
20. J. H. Hammons, D. A. Hrovat, W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4500.
21. W. J. Evans, Polyhedron. 6 (1987) 803.
22. C. J. Schaverien, Adv. Organomet. Chem. 36 (1994) 283.
23. H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, Chem. Rev. 95 (1995) 865.
24. D. Parker, J. A. G. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996) 3613.
25. M. N. Bochkarev, Chem. Rev. 102 (2002) 2089.
26. F. A. Cotton, Inorg. Chem. 41 (2002) 643.
27. S. Arndt, J. Okuda, Adv. Synth. Catal. 347 (2005) 339.
28. A. Streitwieser Jr, U. Müller-Westerhoff, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 7364
29. R. G. Hayes, J. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 6876.
30. F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser Jr, J. Organomet. Chem. 24 (1970) C68.
31. A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, J. Organomet. Chem. 113 (1976) 321.
32. K. O. Hodgson, K. N. Raymond, Inorg. Chem. 11 (1972) 3030.
33. K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser Jr, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973)

8650.

34. C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* 17 (1978), 625.
35. K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot Jr., *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 276.
36. A. L. Wayda, I. Mukerji, J. L. Dye, R. D. Rogers, *Organometallics*, 6 (1987) 1328.
37. J. Xia, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1214.
38. T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11766.
39. T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 283.
40. N. Hosoya, R. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9.
41. R. Takegami, N. Hosoya, J. Suzumura, A. Nakajima, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2476.
42. R. Takegami, N. Hosoya, J. Suzumura, K. Yada, A. Nakajima, S. Yabushita, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 169.
43. K. Miyajima, T. Kurikawa, M. Hashimoto, A. Nakajima, K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* 306 (1999) 256.
44. A. Streitwieser Jr., S. A. Kinsley, J. T. Rigsbee, I. L. Fragala, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7786.

45. D. W. Clark, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) C28.
46. W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1067.
47. K. D. Warren, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 3095.
48. N. Rösch, A. Streitwieser Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7237.
49. N. Rösch, *Inorg. Chem.* 94 (1984) 297.
50. M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R. M. Pitzer, *Chem. Phys.* 195 (1995) 71.
51. W. Liu, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3584.
52. R. G. Hayes, N. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8688.
53. J. P. Clark, J. C. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 5 (1977) 505.
54. N. Rösch, A. Streitwieser Jr., *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 195.
55. G. Bruno, E. Ciliberto, R. D. Fischer, I. Fragala, A. W. Spiegl, *Organometallics*, 1 (1982) 1060.
56. P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* 122 (1988) 357.
57. J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2373.
58. A. H. H. Chang, R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2500.
59. M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* 91 (1991) 719.
60. M. G. Cory, S. Köstlmeier, M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 1353.
61. N. Kaltsoyannis, B. E. Bursten, *J. Organomet. Chem.* 528 (1997) 19.

62. J. Li, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11456.
63. S. G. Minasian, J. M. Keith, E. R. Batista, K. S. Boland, D. L. Clark, S. A. Kozimor, R. L. Martin, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, *Chem. Sci.* 5 (2014) 351.
64. A. Kerridge, *RSC Adv.* 4 (2014) 12078.
65. R. J. Strittmatter, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 552.
66. C. -S. Neumann, P. Fulde, *Z. Phys. B Condens. Matter.* 74 (1989) 277.
67. M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C. -S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3011.
68. M. D. Walter, C. H. Booth, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Organometallics.* 28 (2009) 698.
69. C. H. Booth, M. D. Walter, M. Daniel, W. W. Lukens, R. A. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 267202.
70. H. -D. Amberger, H. Reddmann, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2238.
71. N. Hosoya, K. Yada, T. Masuda, E. Nakajo, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3051.
72. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; Krieger Publishing Company: Malabar, Florida, 1991, Appendix III, Table 57.
73. K. D. Warren, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 3095.
74. W. Beeckman, J. Goffart, *Theor. Chim. Acta* 74 (1988) 219.

75. T. Inui, Y. Tanabe, Y. Onodera, Group Theory and Its Applications in Physics. 2nd corrected printing, Springer-Verlag, New York, 1996.
76. B. L. Silver, Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists, Academic Press, New York, 1976.
77. B. S. Tsukerblat, Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. Academic Press, London, 1994.
78. J. S. Griffith, Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.

## 2 光電子スペクトルによる電子状態解析

### 2. 1 光電子スペクトルと電子状態の関係

光電子分光は試料に一定波長の光を照射し、放出された電子の運動エネルギーを測定することで電子の束縛エネルギーを求める手法である。ここでは単純なエネルギー保存則

$$E_{b,j} = h\nu - \varepsilon_{k,j} \quad (2.1.1)$$

が用いられる。 $E_{b,j}$ は $j$ 番目の価電子の束縛エネルギー、 $\varepsilon_{k,j}$ は $j$ 番目の放出電子の運動エネルギーであり、照射光の波長が短いほど、より多くの価電子に対応する $E_{b,j}$ を求められる。この束縛エネルギーは原子・分子の電子状態をよく反映し、特に分子の場合には化学結合の状態に依存する化学シフトを示すため、束縛エネルギーの解析から分子の結合に関する情報が得られる[1]。

#### 2. 1. 1 負イオン光電子スペクトル[2]

負イオン光電子スペクトルは電子親和力を測定する他、ラジカル等の不安定な中性化学種の電子状態を解析できる。負イオン光電子スペクトルの概念図を図 2-1 に示した。図 2-1(a) は負イオン化学種  $R^-$  と中性化学種  $R$  のポテンシャルエネルギー面の模式図であり、エネルギー  $h\nu$  の照射光を受け、 $R^-$  から一電子脱離が起こる様子を表す。

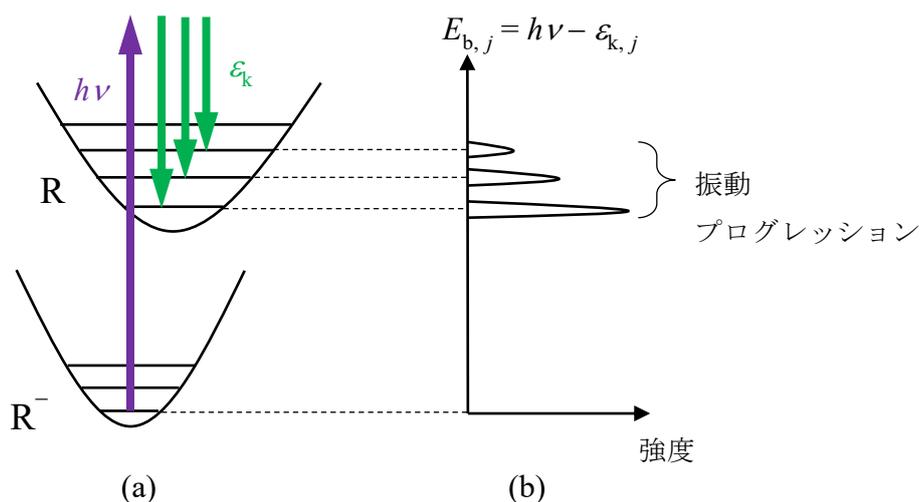


図 2-1. 負イオン光電子スペクトルの概念図。(a) 負イオン  $R^-$ 、中性  $R$  のポテンシャルエネルギー面の模式図と (b) 観測される光電子スペクトルを表す。

図 2-1(b) は観測される光電子スペクトルを表す。ここでは中性終状態 R の振動状態に応じた振動プログレッションが観測される様子を示している。振動プログレッションの中で最大強度を持つ束縛エネルギーを垂直脱離エネルギー (Vertical Detachment Energy, VDE) といい、これは始状態の構造を保ったまま一電子脱離するために必要なエネルギーを表す。

## 2. 1. 2 ピーク強度[3,4]

(2.1.1) 式の束縛エネルギーは、電子脱離過程における  $N$  電子系始状態と  $N-1$  電子系終状態のエネルギー差

$$E_b = E_{\text{final}}(N-1) - E_{\text{int}}(N) \quad (2.1.2)$$

に相当する。この電子脱離過程は  $N$  電子系始状態  $|\psi_i(N)\rangle$  と、 $N-1$  電子系終状態に光電子の状態を含めた  $N$  電子系終状態  $|\Psi_f(N)\rangle$  の間の光遷移とみなすことができ、その遷移確率  $I$  は Fermi の黄金則により、

$$I \propto \left| \langle \Psi_f(N) | \boldsymbol{\mu} | \psi_i(N) \rangle \right|^2 \quad (2.1.3)$$

で与えられる。ここで  $\boldsymbol{\mu}$  は双極子演算子を表す。実験の光電子スペクトルのピーク強度は検出された脱離電子数を測定したもので、これは (2.1.3) 式の遷移確率に比例する。

(2.1.3) 式中の  $|\Psi_f(N)\rangle$  の正確な評価には通常困難が伴うが、これを脱離電子の連続状態波動関数  $|\chi_k\rangle$  と残りの  $N-1$  電子系の波動関数との反対称化積

$$|\Psi_f(N)\rangle \approx |\chi_k\rangle |\Psi_f(N-1)\rangle \quad (2.1.4)$$

により近似し、 $|\chi_k\rangle$  と  $|\psi_i(N)\rangle$ ,  $|\Psi_f(N)\rangle$  の直交性を仮定すると、(2.1.3) 式は

$$\langle \Psi_f(N) | \boldsymbol{\mu} | \psi_i(N) \rangle \approx \langle \chi_k | \boldsymbol{\mu} | \phi \rangle \langle \Psi_f(N-1) | a | \psi_i(N) \rangle \quad (2.1.5)$$

となる。ここで  $\phi$  は電子脱離が起こる一電子軌道、 $a$  は  $N$  電子系に作用して軌道  $\phi$  から電子を取り去る消滅演算子である。光電子のエネルギーが高い極限では、 $\langle \chi_k | \boldsymbol{\mu} | \phi \rangle$  の  $k$  依存性は無視でき、したがって遷移確率は

$$I \propto \left| \langle \Psi_f(N-1) | a | \psi_i(N) \rangle \right|^2 \quad (2.1.6)$$

に比例する。これは電子脱離が、残りの  $N-1$  電子がより安定な状態へ緩和する時間に比べ高速に起こる過程で、瞬間近似 (sudden approximation) として知られる[3]。遷移確率が最大となる場合の電子束縛エネルギーを垂直イオン化 (脱離) エネルギーと呼び、始状態の平衡構造を保持したまま電子脱離するために必要なエネルギーを表す。

一方、Franck-Condon 原理によると、図 2-1(b) のような振動プログレッションのピーク強度は、始状態と終状態の振動波動関数の重なりに依存する。これは電子脱離に伴う分子の平衡構造変化に関する有用な情報を含む。

### 2. 1. 3 スペクトルの分解能とピーク幅

測定されるスペクトルは一般に、線幅を持ったピークを示す。ピーク幅には様々な原因があり、例えば Heisenberg の不確定性原理により有限の寿命を持つ励起状態のエネルギーに幅が生じること、運動する分子を測定することで生じるドップラー効果、分子間相互作用による電子状態の変化などが挙げられる[5,6]。実験スペクトルの線幅を再現する関数としては、主に

$$I = I_0 \left[ 1 + \frac{4(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\Delta\varepsilon^2} \right]^{-1} \quad (2.1.7)$$

$$I = I_0 \exp \left[ -4(\ln 2) \cdot \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\Delta\varepsilon^2} \right] \quad (2.1.8)$$

が用いられる[5]。ここで  $I_0$  はピークの最大強度を、 $\varepsilon_0$ ,  $\Delta\varepsilon$  はそれぞれ最大強度を与えるエネルギーと半値全幅を表す。(2.1.7) 式はローレンツ分布を表し、不確定性原理に起因するスペクトル線を再現する。また (2.1.8) 式はガウス分布を表し、ドップラー幅に起因するスペクトル線の近似を再現する。

### 2. 2 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の負イオン光電子スペクトル

$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の負イオン光電子スペクトルは 1998 年の文献[7]に Ce, Nd, Eu, Ho, Yb 錯体が、2014 年の文献[8]に La~Lu の全 Ln 錯体が掲載されている。図 2-2 に文献[8]のスペクトルを示す。測定に用いられた 3 つの脱離レーザー波長 355 nm, 266 nm, 213 nm はそれぞれ 3.49 eV, 4.66 eV, 5.82 eV

のエネルギーに対応する。266 nm と 213 nm のスペクトルでは中性終状態  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の X 状態、A 状態に対応する 2 つのメインピークが見られ、また 355 nm のスペクトルでは X 状態の微細構造が見られる。以降は X 状態に対応するピークを X ピーク、A 状態に対応するピークを A ピークと表す。

X 状態は負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の HOMO  $e_{2u}$  からの一電子脱離



で生じる終状態に対応し、A 状態は N-HOMO (next-HOMO, 二番目にエネルギーの高い被占軌道)  $e_{2g}$  からの一電子脱離



で生じる終状態に対応する。 $ke^-$ は連続状態の光電子を表す。Koopmans の定理によると、これらの VDE は負イオン錯体  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の HOMO, N-HOMO の電子状態に強く依存する。価電子の電子状態は錯体の化学的性質と強く関連するため、これらの VDE のランタノイド依存性には重要な情報が含まれる。また 355 nm のスペクトルでは、Sm ~ Ho 錯体にかけて X ピークの分裂が見られるが、この分裂は VDE 以上に顕著なランタノイド依存性を示す。

本研究は X ピーク・A ピークのランタノイド依存性の解析を通じて、錯体の価電子状態のランタノイド依存性を調査することを目的とする。第 1 章で説明した効果のため、ランタノイド系の電子状態は一般に複雑であり、比較的単純な  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  錯体に関してもランタノイド全種の系統的な研究の前例は極めて少ない。文献[9]はランタノイド全種の負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の *ab initio* 法による理論研究であるが、錯体中の  $\text{Ln}^{3+}$  イオンの磁性とスピン軌道相互作用に注目しており、配位子 COT の影響は結晶場としてパラメータ的に扱っている。一方、本研究では特に Ln—COT 間の相互作用のランタノイド依存性に注目した解析を行う。また光電子スペクトルとして観測される光遷移過程を解析するため、電子基底状態に加え、低励起状態の解析も行う。

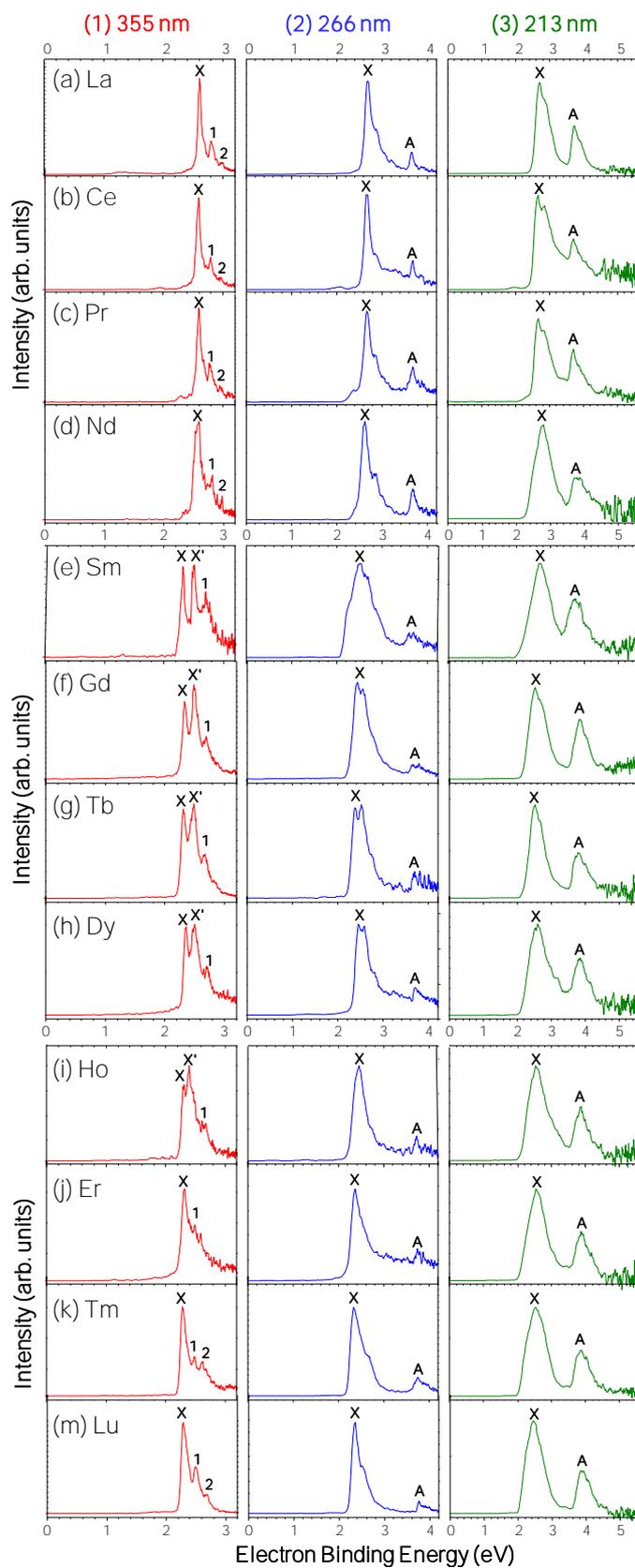


図 2-2.  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の負イオン光電子スペクトル[8]。355 nm (3.49 eV), 266 nm (4.66 eV), 213 nm (5.82 eV) のレーザー波長を用いた光脱離が観測された。

## 参考文献

1. T. A. Carlson, *Benchmark Papers in Physical Chemistry and Chemical Physics 2. X-Ray Photoelectron spectroscopy*. Academic Press, New York, 1978.
2. P. G. Wenthold, W. C. Lineberger, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 597.
3. R. Manne, T. Åberg, *Chem. Phys. Lett.* 7 (1970) 282.
4. A. D. O. Bawagan, E. R. Davidson, *Adv. Chem. Phys.* 110 (1999) 215.
5. P. Pelikán, M. Čeppan, M. Liška, *Applications of Numerical Methods in Molecular Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1994, pp. 29-33.
6. A. W. Ellis, M. Feher, T. G. Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, New York, 2005.
7. T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11766.
8. N. Hosoya, K. Yada, T. Masuda, E. Nakajo, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3051.
9. F. Gendron, B. Pritchard, H. Bolvin, J. Autschbach, *Dalton Trans.* 44 (2015) 19886.

### 3 理論計算手法

理論計算は光電子スペクトルの帰属、あるいは予測に重要な役割を果たす。光電子スペクトルの最も単純な近似は Hartree-Fock 法の波動関数に関する Koopmans の定理によるもので、これは放出電子が元々占有していた軌道のエネルギーで束縛エネルギーを近似する。Koopmans の定理では 3.1.2 節で述べるように、2つの近似に由来する2種類の誤差が打ち消しあう傾向にあり、多くの場合は良い結果を与える。HF 近似を超える高精度の計算手法は、変分法による配置間相互作用 (CI) 法と摂動論を用いた方法の2つに分類される。

#### 3. 1 独立粒子近似

##### 3. 1. 1 Hartree-Fock (HF) 法

簡単化のため、以降の表式では  $m = \hbar = e = 1$  にとる原子単位系を用いる。  $M$  個の核と  $N$  個の電子から成る系は Born-Oppenheimer 近似を用いると、ハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.1.1)$$

に対する Schrödinger 方程式の解として与えられる波動関数  $\Psi_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  により記述される。  $Z_{\alpha}$  と  $\mathbf{R}_{\alpha}$  は核  $\alpha$  の電荷と位置ベクトルを表し、  $\Psi_N$  はパラメータ的に  $\{\mathbf{R}_{\alpha}\}$  に依存する。また  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  は空間座標と電子のスピン座標を含む空間スピン座標を表す。独立粒子模型に基づく Hartree-Fock 法では、波動関数  $\Psi_N$  を  $N$  個のスピン軌道  $\{\chi_i(\mathbf{x}_i)\}$  を用いた Slater 行列式

$$\Psi_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N)] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.2)$$

で表し、全エネルギー  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  が極小値を取る  $\{\chi_i\}$  を変分的に求める。(3.1.2)式の Slater 行列式は、粒子の置換に対する多電子波動関数の反対称性(1.4.8)を満たす。スピン軌道は一般には空間軌道  $\psi(\mathbf{r})$  を用いて  $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$  または  $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\beta(\sigma)$  の形を取る。  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$  の規格直交条件

の下、全エネルギー $E$ に変分法を適用すると、 $\{\chi_i\}$ を与える HF 方程式

$$f\chi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ji} \chi_j \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.1.3)$$

$$f = h + \sum_j^N (J_j - K_j) \quad (3.1.4)$$

を得る。(3.1.4)式で定義される $f$ を Fock 演算子と呼ぶ。ここで

$$h\chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (3.1.5)$$

$$J_j \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{x}_2) \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (3.1.6)$$

$$K_j \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\mathbf{x}_2) \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (3.1.7)$$

であり、 $h$  はハミルトニアンの一電子項を表す。 $J_j, K_j$  をそれぞれクーロン演算子・交換演算子と呼び、これらは電子間相互作用を表す。(3.1.3)式は $\{\chi_i\}$ 内で適当なユニタリー変換を行うと、対角化された形式

$$f\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.1.8)$$

に変換できる。(3.1.8)式を正準 HF 方程式と呼び、その固有値 $\varepsilon_i$ は正準スピン軌道 $\chi_i$ の軌道エネルギーを表す。(3.1.8)式左辺から $\chi_i$ をかけて空間スピン座標について積分すると、 $\langle \chi_i | \chi_i \rangle = 1$ より

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j^N J_{ij} - K_{ij} \quad (3.1.9)$$

$$h_i = \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right| \chi_i \right\rangle \quad (3.1.10)$$

$$J_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (3.1.11)$$

$$K_{ij} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (3.1.12)$$

を得る。 $J_{ij}$ はスピン軌道  $\chi_i$  を占有する電子が、被占有スピン軌道  $\chi_j$  の電子密度

$\rho_2(\mathbf{x}_2) = |\chi_2(\mathbf{x}_2)|^2$  が作る静電場の中を運動することで生じる電子間反発エネルギーを表す。 $K_{ij}$

は粒子の置換に対する波動関数の反対称性の要請から生じる量子力学的な項であり、平行スピン

を持つ被占有軌道の組合せでのみ値を持つ。この時、全エネルギー  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  は

$$E = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.1.13)$$

として与えられる。

(3.1.11)~(3.1.12) の表式が示す通り、HF 法では電子間反発を一つの電子と、その他の電子が作る平均的な静電場の相互作用として扱う。

### 3. 1. 2 Koopmans の定理[1]

Koopmans の定理は HF 法の波動関数と光電子スペクトルの電子束縛エネルギーを関係づける重要な定理である。HF 法では  $N$  電子系を (3.1.2) 式で表したが、同じ軌道の組から  $i$  番目の軌道の電子を除いた  $N-1$  電子系を

$$\begin{aligned} \Psi_{N-1,i} &= \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} [\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_{i-1} \chi_{i+1} \cdots \chi_N] \\ &= \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_{i-1}(\mathbf{x}_1) & \chi_{i+1}(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_{i-1}(\mathbf{x}_2) & \chi_{i+1}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_{N-1}) & \chi_2(\mathbf{x}_{N-1}) & \cdots & \chi_{i-1}(\mathbf{x}_{N-1}) & \chi_{i+1}(\mathbf{x}_{N-1}) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_{N-1}) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

と表すと、一電子脱離前後のエネルギー差は

$$\langle \Psi_{N-1,i} | H_{N-1} | \Psi_{N-1,i} \rangle - \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = - \left[ h_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \right] = -\varepsilon_{ii} \quad (3.1.15)$$

として与えられる。ただし  $N$  電子系の波動関数 (3.1.2) 式は被占一電子軌道内の任意のユニタリー変換

$$\chi'_i = \sum_{j=1}^{\text{OCC}} c_j \chi_j \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.1.16)$$

について不変であるため、 $N-1$  電子系のエネルギーを最小にする新たな軌道の組  $\{\chi'_i\}$  を決定する

には再度変分法を適用する。すなわち、

$$\langle \Psi_{N-1,i} | H_{N-1} | \Psi_{N-1,i} \rangle = \langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle - \langle \chi'_i | f_N | \chi'_i \rangle = E_N - \varepsilon'_i \quad (3.1.17)$$

の極値を与える  $\{\chi'_i\}$  に対応する  $\varepsilon'_i$  が束縛エネルギーに対する最良の近似となる。(3.1.16) の変換に対して (3.1.17) の全エネルギーが極値を取るようにすると、 $E_N$  は定数であるから、これは

$$\frac{\langle \chi'_i | f_N | \chi'_i \rangle}{\langle \chi'_i | \chi'_i \rangle} = \frac{\sum_j \sum_k c_j c_k \langle \chi_j | f_N | \chi_k \rangle}{\sum_j \sum_k c_j c_k \langle \chi_j | \chi_k \rangle} \quad (3.1.18)$$

の極値問題に等しい。 $\{\chi_i\}$  が規格直交系ならば  $\langle \chi_j | f_N | \chi_k \rangle$  は対角行列になることを利用すると、上の極値問題は

$$\det[\varepsilon_i \delta_{ij} - \varepsilon'_i \delta_{ij}] = 0$$

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon'_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon'_2) \cdots (\varepsilon_N - \varepsilon'_N) = 0 \quad (3.1.19)$$

となり、 $N$  電子系の正準軌道の固有値  $\varepsilon_i$  を解として得る。すなわち  $N-1$  電子系の波動関数 (3.1.14) は  $N$  電子系の正準軌道  $\{\chi_i\}$  から 1 つの軌道を取り除いた Slater 行列式として与えられる時、実際の系をよく近似し、軌道エネルギー  $\varepsilon_i = \langle \chi_i | f_N | \chi_i \rangle$  が  $i$  番目の電子の束縛エネルギーを与える。

Koopmans の定理は変分原理に従うものの、 $N-1$  電子系の被占軌道を  $N$  電子系の被占軌道が作る空間の中で構成する”frozen orbitals”の近似を前提とする。実際は軌道緩和の効果により、 $N$  電子系の張る HF 空間と  $N-1$  電子系の張る HF 空間は異なるため、frozen orbitals 近似自体に大きな誤差が伴う。しかしこの誤差は HF 法で電子相関を無視することによる誤差と打ち消し合う傾向にあるため、多くの場合、軌道エネルギーは束縛エネルギーをよく再現する。

### 3. 2 電子相関の評価① 配置間相互作用 (CI) 法

HF 法的前提である独立粒子描像は、 $N$  個の電子が互いの作る平均場の中を独立に運動するモデルに基づく。実際の系では電子間反発項  $r_{ij}^{-1}$  のため、 $N$  個の電子は相関しあって互いに避け合いながら運動しており、この相関効果により全エネルギーは低下する。HF 法が定量性に欠ける最大の原因はこのような安定化効果は無視している点にある (実際は交換相互作用  $K_{ij}$  のため、同じスピンをもつ電子同士が避け合う効果は一部取り込まれている)。定量性に優れた電子状態計算を行う

ためには、以下の式で定義される相関エネルギー

$$E_C = E_{\text{Exact}} - E_{\text{HF}} \quad (3.2.1)$$

をいかに正確に取り込むかが鍵となる。すなわち、軌道近似に基づく HF 法では評価できない電子相関を取り扱うことになる。電子相関は動的電子相関と静的電子相関の2つに分けられ、前者は  $r_{ij}^{-1}$  に依存する短距離電子間反発を、後者はエネルギー的に近接した配置間の長距離相互作用を表す。

### 3. 2. 1 CI 法基礎

電子相関効果を取り入れるために、HF 法によって得られる単配置波動関数を多配置波動関数で置き換える。これは CI (Configuration Interaction) 法と呼ばれ、正確な波動関数を以下の式で表す。

$$|\Psi^{\text{CI}}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} c_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i,j,k \\ a,b,c}} c_{ijk}^{abc} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (3.2.2)$$

$|\Psi_0\rangle$  は HF 法によって得られた Slater 行列式であり、 $|\Psi_i^a\rangle$  は  $i$  番目の占有軌道と  $a$  番目の非占有軌道を入れ替えた一電子励起配置の行列式を表す。同様に第三項、第四項はそれぞれ二電子励起配置、三電子励起配置の行列式を表す。この時、ハミルトニアン行列

$$\mathbf{H}^{\text{CI}} = \begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \dots \\ \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \dots \\ \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_D | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \dots \\ \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_S \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_D \rangle & \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.2.3)$$

を対角化すると全エネルギーと CI 係数が得られる。(3.2.3) 式で  $|\Psi_S\rangle, |\Psi_D\rangle, |\Psi_T\rangle$  は一電子励起配置、二電子励起配置、三電子励起配置を表し、例えば  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_S \rangle$  は HF 法で得た基底状態と一電子励起配置のハミルトニアン行列を表す。基底が完全系を張る場合、(3.2.3) 式から得られる波動関数とエネルギーは正確な解となるが、実際の計算では有限個の基底関数しか用いることができない。

ある有限個の基底を用いた時、全ての可能な励起配置を含む (3.2.2) 式の展開を full CI と呼ぶが、励起の数が増えるにつれ、展開に含まれる配置数は指数関数的に増大するため、大きな系には適用できない。そのため励起の最大数を決め、(3.2.2) 式の展開を途中で打ち切る方法が現実的となる。例えば一電子励起配置のみ含む CIS (CI Singles) 法や、一電子・二電子励起配置のみ含む CISD (CI Singles and Doubles) 法は、電子相関を評価する計算手法として頻繁に用いられている。

ハミルトニアン of 全対称性による選択則 (1.4.2 節) から、配置混合が起こるのは既約表現の等しい配置間に限られるため、(3.2.3) 式の莫大な行列要素のうち、ゼロと異なる値を持つのは一部のみである。

光電子スペクトルでは、強度の強いメインピークに付随する強度の弱いピーク (サテライトピーク) が観測される。これは遷移の始状態や終状態の多配置性に起因し[2]、Koopmans の定理を用いる限りでは説明できない。始状態について HF 法が良い近似となる場合、すなわち波動関数がただ一つの Slater 行列式 (3.1.2) で表される場合、Koopmans の定理から得られる終状態の Slater 行列式を  $|\Phi_0^\Gamma\rangle$  とおく。 $\Gamma$  はこの波動関数の既約表現を表す。終状態の多配置性が顕著な場合、すなわち  $|\Phi_0^\Gamma\rangle$  と同じ既約表現に属する複数の励起配置  $|\Phi_1^\Gamma\rangle, |\Phi_2^\Gamma\rangle \dots$  との混合が生じるならば、終状態として、複数の状態  $|\Psi_i^\Gamma\rangle$  が共通の  $|\Phi_0^\Gamma\rangle$  を含み、

$$|\Psi_i^\Gamma\rangle = c_{i,0}|\Phi_0^\Gamma\rangle + c_{i,1}|\Phi_1^\Gamma\rangle + c_{i,2}|\Phi_2^\Gamma\rangle \dots \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (3.2.4)$$

となる。この時、(2.1.6) 式より、各終状態  $|\Psi_i^\Gamma\rangle$  への遷移確率は  $|c_{i,0}|^2$  に比例すると近似できるため、 $|\Phi_0^\Gamma\rangle$  を主配置とする終状態がメインピークに相当し、それ以外はサテライトピークとして観測される。始状態の多配置性が顕著な場合も同様であり、強い電子相関を示す電子の脱離過程では、このようなピークの分裂が生じる。

### 3. 2. 2 完全活性空間自己無撞着場 (CASSCF) 法[3,4]

結合していない自由イオンでは 7 重に縮重している 4f 軌道は、錯体中では結晶場の影響を受けてわずかに分裂する。この時、いくつかの異なる電子配置がごく近いエネルギーをもつが、これ

らが同じスピンをもち、同じ既約表現に属する場合は相互作用を起こす。このような静的電子相関の取り込みはランタノイド系では欠かせない。

(3.2.3)式を full CI 法で扱おうと、動的電子相関と静的電子相関を同時に取り込むことができるが、ランタノイド系のような電子数の大きい系への適用は現実的でない。完全活性空間自己無撞着場 (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF) 法は軌道空間を、常に被占有状態とする core, 電子配置を変化させる active, 常に電子を収容しない external の 3 つの部分に分け、active space 内で full CI を実行する手法である。静的電子相関を取り込むよう active space を選択して、計算時間を大幅に短縮しながら計算精度を上げる。ランタノイド系では active space に 4f, 5d, 6s 軌道を、アクチノイド系では 5f, 6d, 7s 軌道を含めるとよいことが知られている[4]。

CASSCF 法では波動関数を、active space の電子配置が異なる複数の配置関数  $|\Phi_m\rangle$  の線形結合により

$$|\Psi_0\rangle = \sum_m c_m |\Phi_m\rangle \quad (3.2.5)$$

と表す。配置関数はスピン量子数  $(S, M_S)$  の固有状態であり、通常複数の Slater 行列式の線形結合により表される。CASSCF 法では全エネルギーが停留点に到達するまで、CI 係数  $\{c_m\}$  と各配置  $|\Phi_m\rangle$  を構成する一電子軌道両方の最適化を繰り返し行う。

CI 係数の最適化については、 $|\Psi_0\rangle$  と直交する一連の状態  $\{|\Psi_K\rangle\}$  を、同じ配置関数を基底にとり

$$|\Psi_K\rangle = \sum_m c_m^K |\Phi_m\rangle \quad (3.2.6)$$

と定義する。この  $\{|\Psi_K\rangle\}$  は正規直交系をなし、

$$\langle \Psi_K | \Psi_L \rangle = \delta_{KL} \quad (3.2.7)$$

が成立する。この時、各  $|\Psi_K\rangle$  に混合の強度を表すパラメータ  $S_{K0}$  を割り当て、 $|\Psi_0\rangle$  と  $\{|\Psi_K\rangle\}$  の間のユニタリー変換を行い、 $\{c_m\}$  を変分的に決定する。ここで、 $S_{K0}$  を含む反エルミート演算子

$$\hat{S} = \sum_K S_{K0} (|\Psi_K\rangle\langle\Psi_0| - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_K|) \quad (3.2.8)$$

を用いたユニタリー演算子  $e^{\hat{S}}$  が定義できる。

一方、一電子軌道の最適化には、生成演算子  $\hat{a}^\dagger$  と消滅演算子  $\hat{a}$  を用いて以下の置換演算子を定義する。

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (3.2.9)$$

$\hat{E}_{ij}$  は  $j$  番目の軌道を  $i$  番目の軌道で置換する効果をもつ、スピン平均の励起演算子である。軌道  $i, j$  間の混合の強度を表すパラメータ  $T_{ij}$  を用いて、反エルミート演算子  $\hat{T}$  を

$$\hat{T} = \sum_{ij} T_{ij} \hat{E}_{ij} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) \quad (3.2.10)$$

と定義すると、 $T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji})$  は軌道  $i$  と  $j$  の間のユニタリー変換と考えることができる。この時、ユニタリー演算子  $e^{\hat{T}}$  は全軌道間の変換を記述する。

以上で定義した2つの演算子  $e^{\hat{S}}$  と  $e^{\hat{T}}$  を用いると、CASSCF 状態  $|\Psi_0\rangle$  の一電子軌道・CI 係数についてのユニタリー回転は

$$|\Psi'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |\Psi_0\rangle \quad (3.2.11)$$

と表される。この時、新しく得られた状態  $|\Psi'\rangle$  のエネルギーは

$$\begin{aligned} E(\hat{T}, \hat{S}) &= \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | e^{\hat{S}^\dagger} e^{\hat{T}^\dagger} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}] | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] \right| \Psi_0 \right\rangle + \dots \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

となる。(3.2.12)式の第一項は最適化前のゼロ次のエネルギーを表し、第二項・第三項はそれぞれパラメータ  $S_{k0}$  と  $T_{ij}$  についての  $E(\hat{T}, \hat{S})$  の一次の変化量を表す。第四項は二次の変化量である。

ここで

$$\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}] | \Psi_0 \rangle = \sum_{i>j} \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}] | \Psi_0 \rangle T_{ij} = \sum_{i>j} g_{ij}^{\text{MO}} T_{ij} \quad (3.2.13)$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle &= \sum_K \left[ \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle + \langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \right] S_{K0} \\
&= \sum_K 2 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle S_{K0} = \sum_{i>j} g_{K0}^{\text{CI}} S_{K0}
\end{aligned} \tag{3.2.14}$$

と表すと、 $g^{\text{MO}}$  と  $g^{\text{CI}}$  はそれぞれ、一電子軌道と CI 係数の変化に対するエネルギーの勾配を示す。変分的に最適化された波動関数で、これらの値はゼロとなることから、(3.2.13) 式は最適化された軌道の組に対し、 $[\hat{H}, \hat{E}_j - \hat{E}_{j_i}]$  の全行列要素はゼロとなることを示す（一般化した Brillouin の定理）。また (3.2.14) 式は  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle = 0$ 、すなわち最適化された CASSCF 波動関数  $|\Psi_0\rangle$  と直交する状態  $|\Psi_K\rangle$  の間には  $\hat{H}$  を通しての相互作用が生じないことを示す。エネルギーの勾配と二階導関数が得られると、原理的には Newton-Raphson 法により CASSCF 波動関数を求められる。

### 3. 3. 電子相関の評価② 摂動論

#### 3. 3. 1 摂動論基礎[5,6]

摂動論では全ハミルトニアンを

$$H = H_0 + V \tag{3.3.1}$$

として、系を近似するゼロ次のハミルトニアン  $H_0$  と摂動  $V$  に分けて記述する。 $H_0$  の解は既知とし、

$$H_0 |\phi_i\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i\rangle \tag{3.3.2}$$

を満たす固有関数の完全系  $\{|\phi_i\rangle\}$  が得られているとする。ここで、正確なハミルトニアン  $H$  の解  $|\psi\rangle$  に対応するゼロ次の波動関数（参照関数）を  $|\psi_0\rangle = |\phi_i\rangle$  とし、 $|\psi_0\rangle$  に対する摂動論の表式を導く。始めに (3.3.2) の固有関数を用いて 2 つの射影演算子

$$P = |\psi_0\rangle \langle \psi_0| = |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \tag{3.3.3}$$

$$Q = \sum_{j \neq i} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \tag{3.3.4}$$

を定義する。 $P$  空間は参照関数により構成される参照空間を表し、正確な波動関数  $|\psi\rangle$  を

$$|\psi\rangle = (P+Q)|\psi\rangle = P|\psi\rangle + Q|\psi\rangle \quad (3.3.5)$$

と展開すると、 $Q|\psi\rangle$  が  $|\psi_0\rangle$  に対する固有関数  $|\phi_j\rangle$  ( $j \neq i$ ) の混合を表す摂動項となる。

### 摂動論の形式解と波動演算子

(3.3.1) 式の解について

$$(E - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle \quad (3.3.6)$$

と書き、左から  $Q$  を作用させて、 $H_0$  と  $Q$  の交換関係を利用すると、

$$(E - H_0)Q|\psi\rangle = QV|\psi\rangle \quad (3.3.7)$$

を得る。ここで次のレゾルベント演算子

$$R_E = \frac{Q}{E - H_0} \quad (3.3.8)$$

を定義すると、 $R_E$  は  $H_0$  の固有状態  $|\phi_j\rangle$  に作用して

$$\begin{aligned} R_E|\phi_j\rangle &= \frac{Q}{E - E_j^{(0)}}|\phi_j\rangle = \frac{1}{E - E_j^{(0)}}|\phi_j\rangle \quad (j \neq i) \\ &= 0 \quad (j = i) \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

を与え、規格直交系の基底  $\{|\phi_i\rangle\}$  を用いた表示では対角行列となる。 $R_E$  を (3.3.7) 式の左側から作用させ、 $QQ=1$ 、および  $R_EQ = QR_E = R_E$  を利用すると、摂動項  $Q|\psi\rangle$  は

$$Q|\psi\rangle = R_EV|\psi\rangle \quad (3.3.10)$$

と表される。これより、正確な波動関数  $|\psi\rangle$  は以下の反復方程式

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + R_EV|\psi\rangle \quad (3.3.11)$$

として与えられる。右辺第 2 項の  $|\psi\rangle$  に右辺全体を代入すると、

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + R_EV(|\psi_0\rangle + R_EV|\psi\rangle) = |\psi_0\rangle + R_EV|\psi_0\rangle + R_EV R_EV|\psi\rangle \quad (3.3.12)$$

となり、同じ操作を無限回繰り返すと

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle &= \sum_{m=0}^{\infty} (R_E V)^m |\psi_0\rangle \\
&= (1 + R_E V + R_E V R_E V + R_E V R_E V R_E V + \dots) |\psi_0\rangle
\end{aligned} \tag{3.3.13}$$

を得る。すなわち、正確な波動関数に対する  $m$  次の摂動項は  $(R_E V)^m$  をゼロ次波動関数  $|\psi_0\rangle$  に作用させた結果として与えられる。レゾルベント演算子 (3.3.8) 中の  $E$  は Brillouin-Wigner の摂動論では正確なエネルギーを、Rayleigh-Schrödinger の摂動論では参照関数のエネルギー  $E_i^{(0)}$  を表す。

Rayleigh-Schrödinger の摂動論では、 $R_E$  について

$$R_E |\phi_j\rangle = \sum_j R_E |\phi_j\rangle \langle \phi_j| = \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \tag{3.3.14}$$

が成立することをを用いると、1 次の摂動項は

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\phi_j\rangle \langle \phi_j| V |\psi_0\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \tag{3.3.15}$$

同様にして、2 次の摂動項は

$$|\psi^{(2)}\rangle = \sum_{j, k \neq i} \frac{|\phi_j\rangle \langle \phi_j| V |\phi_k\rangle \langle \phi_k| V |\psi_0\rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} \tag{3.3.16}$$

などとして各次の摂動項を求められる。

(3.3.13) 式の  $|\psi_0\rangle$  にかかる演算子

$$\Omega_E = 1 + R_E V + R_E V R_E V + R_E V R_E V R_E V + \dots \tag{3.3.17}$$

は波動演算子と呼ばれ、

$$|\psi\rangle = \Omega_E |\psi_0\rangle \tag{3.3.18}$$

のようにゼロ次の波動関数  $|\psi_0\rangle$  に作用して正確な波動関数  $|\psi\rangle$  を与える。

エネルギーについての摂動項

中間規格化条件  $\langle \psi_0 | \psi \rangle = 1$  の下では正確なエネルギー  $E$  は

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi \rangle = \langle \psi_0 | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi \rangle \tag{3.3.19}$$

と表される。ここで (3.3.18) 式と  $\langle \psi_0 | H_0 = \langle \psi_0 | E_0$  を用いると、上式は

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | V \Omega_E | \psi_0 \rangle \quad (3.3.20)$$

となり、摂動エネルギーを  $\langle \psi_0 | V \Omega_E | \psi_0 \rangle$  と表すことができる。(3.3.17) 式より、

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | V + V R_E V + V R_E V R_E V + V R_E V R_E V R_E V + \dots | \psi_0 \rangle \quad (3.3.21)$$

であるから  $m$  次の摂動エネルギーは

$$E^{(m)} + \langle \psi_0 | V (R_E V)^{m-1} | \psi_0 \rangle \quad (3.3.22)$$

と表され、一次、二次の項はそれぞれ

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle \quad (3.3.23)$$

$$E^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_0 | V | \phi_j \rangle \langle \phi_j | V | \psi_0 \rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (3.3.24)$$

となる。

多電子系の電子相関を摂動として扱う場合、ゼロ次のハミルトニアンとして系の全電子に関する Fock 演算子 (3.1.4) の和

$$H_0 = \sum_i^N f(i) = \sum_i^N \left[ h(i) + \sum_j^N (J_j(i) - K_j(i)) \right] \quad (3.3.25)$$

を取り、摂動項を正確な電子間反発と独立粒子描像の電子間反発の差

$$V = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i < j}^N (J_j(i) - K_j(i)) \quad (3.3.26)$$

と定義する。(3.3.25) 式の添え字  $i$  は  $i$  番目の電子に作用する各演算子を表す。この時、電子相関エネルギーを摂動エネルギーとして評価できる。

### 3. 3. 2 多配置近縮重二次摂動 (MCQDPT2) 法[7,8]

3.2.2 節で説明した CASSCF 法は、ランタノイド系で重要な静的電子相関を取り込むが、動的電

子相関の評価は不十分である。多配置性の顕著な状態の動的電子相関を扱う摂動論的手法として、多配置近縮重二次摂動（MultiConfiguration Quasi-Degenerate Second-Order Perturbation Theory, MCQDPT2）法が知られている。これは状態平均の CASSCF（state-averaged CASSCF, SA-CASSCF）法により得られた複数の近縮重状態に対し、摂動論的に得た有効ハミルトニアンを対角化して、動的電子相関効果を含む二次摂動の波動関数を得る手法である。

SA-CASSCF 法では正確なハミルトニアン  $H_{\text{exact}}$  を、active space 内の電子配置が異なる配置関数の組を用いて展開・対角化し、一連の固有状態

$$|\Psi_i^{\text{CAS}}\rangle = \sum_m c_{i,m} |\Phi_m\rangle \quad (i = 1, \dots, k) \quad (3.3.27)$$

を得る。 $k$  個の近縮重状態を求める場合は、これらの平均エネルギーに変分法を適用することで (3.3.27) 式を得る。MCQDPT2 法では、これらの SA-CASSCF 波動関数を参照関数とし、 $P$  空間を張る。

SA-CASSCF 法で用いる配置関数の数を  $n_{\text{CSF}}$  とおくと、 $H_{\text{exact}}$  の対角化により  $n_{\text{CSF}}$  個の固有状態が得られ、そのうち  $k$  個が  $P$  空間を、 $n_{\text{CSF}} - k$  個が  $Q$  空間の一部を張る。しかしこれらの固有状態は  $H_{\text{exact}}$  について直交するため、摂動  $V$  を通じて参照関数 (3.3.27) と相互作用する状態としては、external space への電子励起により得られる配置関数  $|\Phi'_m\rangle$  を考えればよい。

ここで、 $H_{\text{exact}}$  を  $P$  空間、 $Q$  空間に関してブロック対角化する変換

$$\mathcal{H} = U^{-1} H_{\text{exact}} U = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_{QQ} \end{pmatrix} \quad (3.3.28)$$

を行うと、 $P$  空間の有効ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  を対角化して得られる固有状態

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1,k} c_{i,j} |\Psi_j^{\text{CAS}}\rangle \quad (i = 1, \dots, k) \quad (3.3.29)$$

が MCQDPT の波動関数となる。

有効ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{eff}}$  を摂動展開すると、2 次までの項は

$$\langle \Psi_i^{\text{CAS}} | \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(0-1)} | \Psi_j^{\text{CAS}} \rangle = E_i^{\text{CAS}} \delta_{ij} \quad (3.3.30)$$

$$\langle \Psi_i^{\text{CAS}} | \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(2)} | \Psi_j^{\text{CAS}} \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_i^{\text{CAS}} | VRV | \Psi_j^{\text{CAS}} \rangle + (\text{H.c.})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_m \left\langle \Psi_i^{\text{CAS}} | V | \Phi'_m \right\rangle \frac{1}{E_j^{(0)} - E_m^{(0)}} \left\langle \Phi'_m | V | \Psi_i^{\text{CAS}} \right\rangle + (\text{H.c.}) \quad (3.3.31)$$

となる。ここで  $R$  は external space 内の配置関数  $|\Phi'_m\rangle$  が張る空間 ( $Q$  空間の一部) についてのレゾルベント演算子であり、(H.c.) は第一項に対するエルミート共役項を表す。

(3.3.31) 式の計算に際し、摂動計算のゼロ次のハミルトニアンは

$$H_0 = \sum_{\sigma} \sum_{p,q} f_{pq} a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} \delta_{pq} = \sum_{\sigma} \sum_p \varepsilon_p a_{p\sigma}^{\dagger} a_{p\sigma} \quad (3.3.32)$$

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{r,s} \left[ (pq|rs) - \frac{1}{2} (pr|qs) \right] \quad (3.3.33)$$

と選択される。 $h_{pq}$  は一電子項 (3.1.5) の行列要素を表し、 $(pq|rs)$  は二電子積分

$$(pq|rs) = \int dx_1 dx_2 \phi_p^*(x_1) \phi_q(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r^*(x_2) \phi_s(x_2) \quad (3.3.34)$$

を表す。ここで  $\varepsilon_p$  は軌道  $\phi_p$  のエネルギーを表し、ゼロ次のエネルギー  $E^{(0)}$  は単純に全被占軌道のエネルギーの和となる。 $D_{r,s}$  は一電子密度行列を表し、この場合は  $k$  個の平均状態の一電子軌道を用いて定義される。この時、摂動  $V$  は

$$V = \sum_{\sigma} \sum_{p,q} (h_{pq} - \varepsilon_p \delta_{pq}) a_{p\sigma}^{\dagger} a_{q\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{p,q,r,s} (pq|rs) a_{p\sigma}^{\dagger} a_{r\sigma'}^{\dagger} a_{s\sigma'} a_{q\sigma} \quad (3.3.35)$$

と表され、この第2項を通じて external space への2電子励起の効果が取り込まれる。

したがって、状態平均の CASSCF 法により静的電子相関を評価した後、MCQDPT2 法により2次までの摂動の効果を取り込み、動的電子相関を評価できる。

### 3. 4 スピン軌道相互作用を含む摂動論[9]

相対論効果のスカラー項は相対論的有効内殻ポテンシャル (Effective Core Potential, ECP) を用いて簡単に評価できるが、一般のランタノイド系ではスピン軌道相互作用の取り込みが必要不可欠である。SO-MCQDPT 法は MCQDPT2 法と同様に、状態平均の CASSCF 波動関数を参照関数とし、摂動論的に得た有効ハミルトニアンを対角化する。この場合は動的電子相関とスピン軌道相

相互作用の2つの摂動を考え、参照空間から external space への2電子励起により動的電子相関を評価することに加え、スピン軌道相互作用の摂動項 (1.2.6) 式や (1.2.7) 式を参照空間内で評価する。

#### 参考文献

1. 「分子軌道法」、藤永茂、岩波書店、1980年
2. A. D. O. Bawagan, E. R. Davidson, *Adv. Chem. Phys.* 110 (1999) 215.
3. B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* 69 (1987) 399.
4. A. Kerridge, The complete-active-space self-consistent-field approach and its application to molecular complexes of the f-elements, in M. Dolg (Ed), *Computational methods in lanthanide and actinide chemistry*, Wiley, 2015, pp. 121-146.
5. I. Lindgren, J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1982, pp.184-196.
6. I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, New York, 2009.
7. H. Nakano, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 7983.
8. H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* 207 (1993) 372.
9. D. G. Fedorov, J. P. Finley, *Phys. Rev. A* 64 (2001) 042502.

## 4 金属—配位子軌道間相互作用

### 4. 1 序

$\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の負イオン光電子スペクトルでは、266 nm, 213 nm の脱離光で X 状態と A 状態に対する VDE が測定された (図 2-2)。

本章では VDE に対し、Koopmans の定理を適用した分析を行う。すなわち、錯体の価電子状態を一電子軌道により記述し、そのランタノイド依存性を調べる。HF 法は精度に欠けるものの、物理的な解釈を与えやすい点で優れている。図 4-1 に  $\text{Lu}(\text{COT})_2^-$  の HOMO, N-HOMO の軌道図を示す。Lu ( $4f^{14}$ ) 錯体では 4f 殻が閉殻となるため、Restricted HF 法 (RHF 法、 $\alpha$  スピン軌道と  $\beta$  スピンの軌道を同じ空間関数を用いて表す HF 法) により簡単に軌道を求められる。

図 4-1 に示される通り、これら価電子軌道は主に COT の  $\pi$  軌道から成る。図 4-1(b) を見ると、HOMO では 4f 軌道のわずかな混合が見られるが、ほぼ無視できる程度である。一方 N-HOMO では 5d 軌道の顕著な混合が見られる。

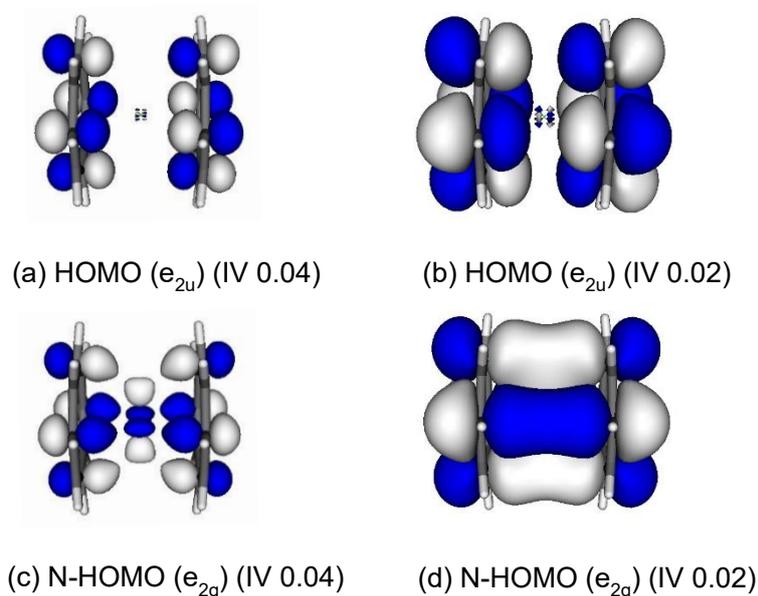


図 4-1.  $\text{Lu}(\text{COT})_2^-$  の(a)(b)HOMO, (c)(d)N-HOMO の概形。IV は電子密度の等値曲面 (Isosurface Value) を示し、(a)(c)と(b)(d)は IV = 0.04 と 0.02 の曲面として軌道を図示している。

図 4-2 に負イオン光電子スペクトルから得た VDE を示す。後の軌道エネルギーとの比較を容易にするため、縦軸の VDE は上から下に向かって増加している。Sm から Ho までの中期の Ln 錯体では X ピークの分裂が見られる。この現象は X 状態の配置混合に起因し、HF 法の範疇を超えるため、第 4 章で詳しく取り扱う。しかし、当分は HOMO についても軌道エネルギーの分析を行う。

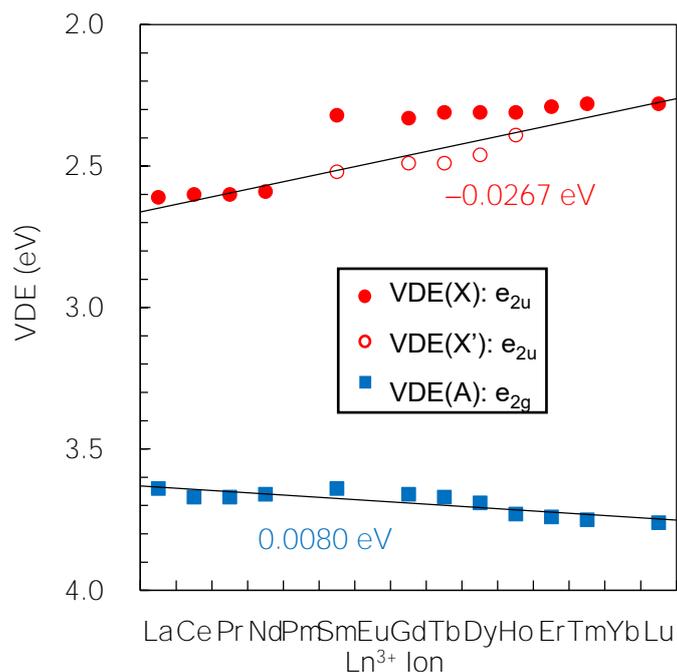


図 4-2. 負イオン光電子スペクトルの垂直脱離エネルギー[1]。図中の値は各エネルギーの傾きを示す。Sm から Ho の X ピークでは VDE の大きいピーク値を傾きの計算に用いた。

## 4. 2 計算方法

X ピーク、A ピークに注目した現在の解析では、価電子軌道のみに興味があるため、全電子を相対論的に扱う必要はない。そこで Ln には 46 電子を核に含め、4f, 5s, 5p 電子のみをあらわに計算する Cundari, Stevens の有効内殻ポテンシャル (以下 4f valence ECP とする)、および対応する基底関数 (6s6p3d7f)/[4s4p2d2f] を用いることとした[2]。基底関数の表記は、[ ]内に実際の計算で用いた基底関数の数を示す。この場合は Ln の価電子軌道の計算に s 型・p 型基底関数を 4 個ずつ、d 型基底関数を 2 個、f 型基底関数を 2 個用いたことを意味する。( )内にはこれらの基底関数を作るために用いられる Gauss 関数の数が示され、例えば 4 個の s 型基底関数は 6 個の s 型 Gauss 関数を一部短縮 (あらかじめ定められた係数で線形結合を取る) して得たことを表す。COT には D95(d)基底関数[3] (炭素原子に(9s5p1d)/[4s2p1d], 水素原子に(4s)/[2s]) を用いた。これらの基底関数と ECP は、第 4 章・第 5 章でも継続して用いる。

一般の Ln は開殻 4f 電子を有するため、分子軌道を求める際、これらの殻の取り扱いには注意が必要である。本研究では状態平均の自己無撞着場 (state-averaged SCF, SA-SCF) 法により一電子軌道とそのエネルギーを求めた。SA-SCF 法では、4f 殻内の全ての電子配置を等しい重みで平均化した状態について変分的にエネルギーを求める[4]。これにより、例えば Pr(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> (4f<sup>2</sup>) の場合、すべての 4f 軌道に 2/7 電子ずつ収容した場合の全エネルギーを変分で求める。この時 Ln 部分の LS 項から <sup>3</sup>H, <sup>3</sup>F, <sup>3</sup>P の平均状態を得る。なおいずれの Ln でも Hund の規則に従い、スピ量子数 S が最大となる状態のみ平均化に取り入れている。これにより、SA-SCF 法で得た軌道エネルギーに関する Koopmans の定理は、4f 軌道の占有状態を平均化した脱離エネルギーを与える。SA-SCF 計算には GAMESS プログラム[5]を使用した。ランタノイド依存性の検討のため、2 価構造を取ると考えられている Eu, Yb 錯体も形式電荷 Ln<sup>3+</sup>(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>を仮定した幾何構造、電子配置で計算を行った。

負イオン Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>の最適化構造は B3LYP 汎関数[6]を用いた DFT 法の計算結果を用いた。この時、Ln には 4f 電子を内殻に含め、5s, 5p 電子のみをあらわに扱う Stuttgart/Cologne グループの

ECP と基底関数(7s6p5d)/[5s4p3d]を用いた[7]。また COT の基底関数には 6-31+G(d)を用いた。構造最適化には Gaussian 09 プログラム[8]を使用した。

#### 4. 3 価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性

HF 法、DFT 法、MP2 (second-order Møller-Plesset perturbation theory) 法のいずれも、 $D_{8h}$  対称が負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の最適化構造とした。COT 環の C-C 間距離はいずれの Ln についても 1.417~1.418 Å であったが、Ln—COT 間の結合長は Ln の原子番号が増加するにつれ単調に減少し、顕著なランタノイド依存性を示した (図 4-3)。この結合長は Ln と COT の炭素環の重心との距離と定義している。DFT 法では Ln の原子番号に対する結合長の変化の傾きは  $-0.0188 \text{ \AA}$  であり、La と Lu 錯体では  $0.26 \text{ \AA}$  もの差が生じた。これはランタノイド収縮による  $\text{Ln}^{3+}$  のイオン半径の減少を反映している。このような Ln—COT 間の結合長の変化は、金属—配位子間相互作用に大きな影響を与えることが予想される。

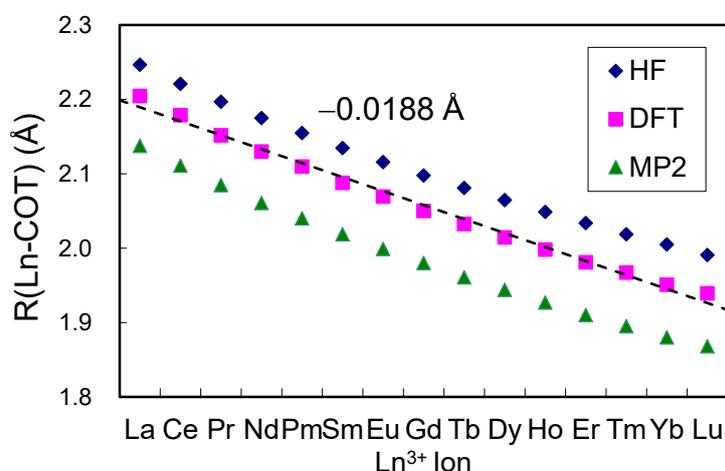


図 4-3.  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の Ln—COT 間結合距離。図中の値は DFT 法で得た Ln—COT 間結合長の原子番号に対する傾きを表す。

図 4-4 に軌道相互作用の概形を、図 4-5 と図 4-6 に SA-SCF 法によって得た  $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$  ( $4f^8$ ) の価電子軌道の概形を示した。負イオン錯体の軌道について、HOMO からエネルギーの高いものから順に六番目までの軌道の既約表現は  $e_{2u}$ ,  $e_{2g}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{1g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $a_{1g}$  である。これらの軌道は、以降で

は既約表現を用いて記述する。図 4-5 と図 4-6 が示す通り、 $e_{2u}$  軌道には 4f 軌道を含む Ln の原子軌道の寄与がほとんど見られない一方、 $e_{2g}$ ,  $e_{1g}$  軌道に 5d 軌道、 $e_{1u}$ ,  $a_{2u}$  軌道に 5p 軌道、 $a_{1g}$  軌道に 5s 軌道の混合が見られる。以下では  $e_{2u}$ ,  $e_{2g}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{1g}$  軌道について詳細な分析を行う。

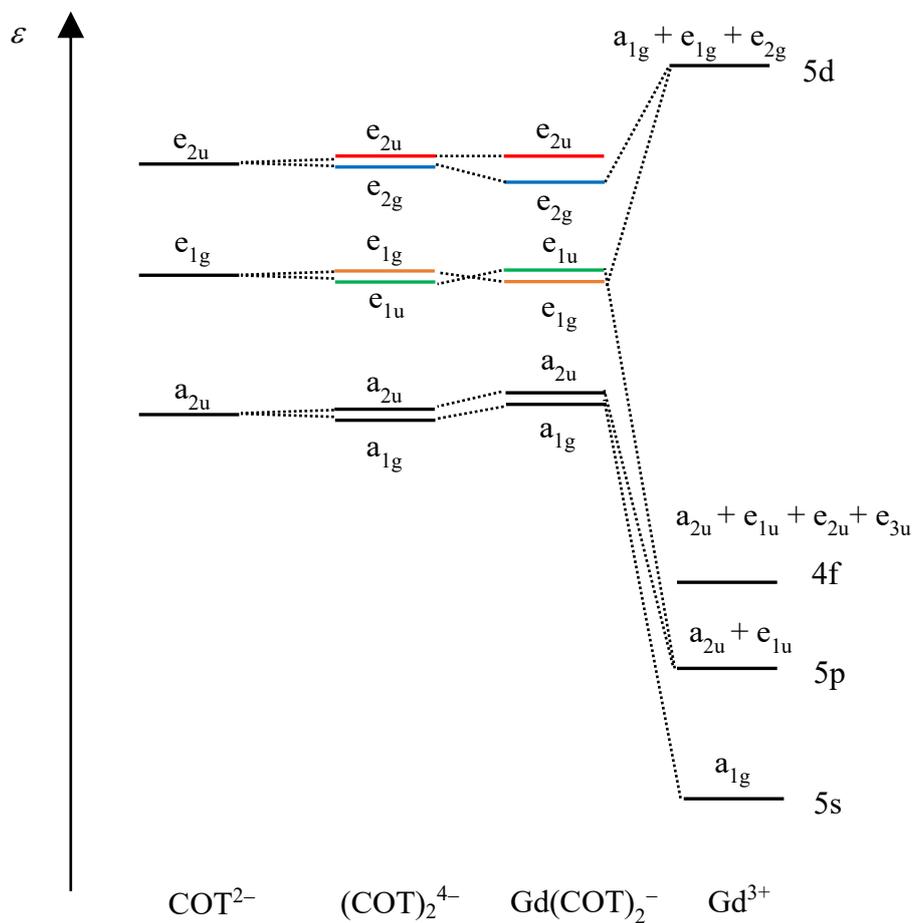


図 4-4.  $Gd(COT)_2^-$  ( $4f^8$ ) の軌道相互作用図。相互作用を強調するため、縦軸のスケールは正確なエネルギーに対応していない。

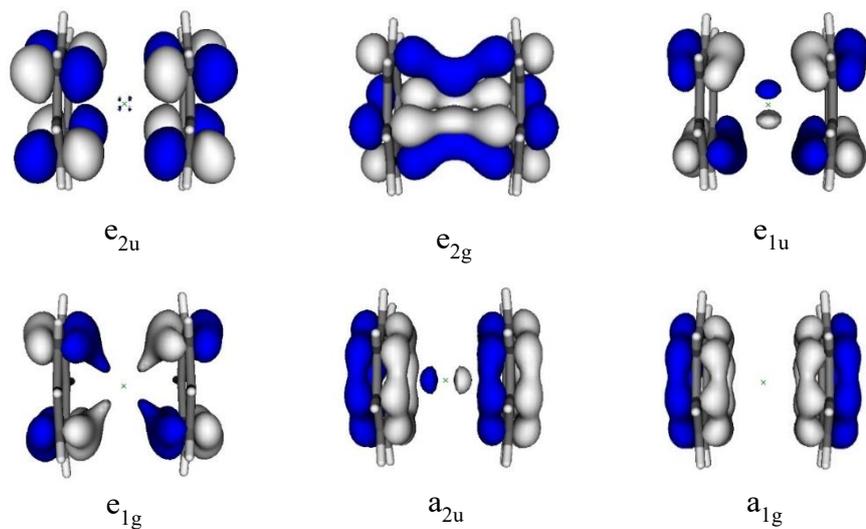


図 4-5.  $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$  の価電子軌道（電子密度の等値曲面 0.04）。

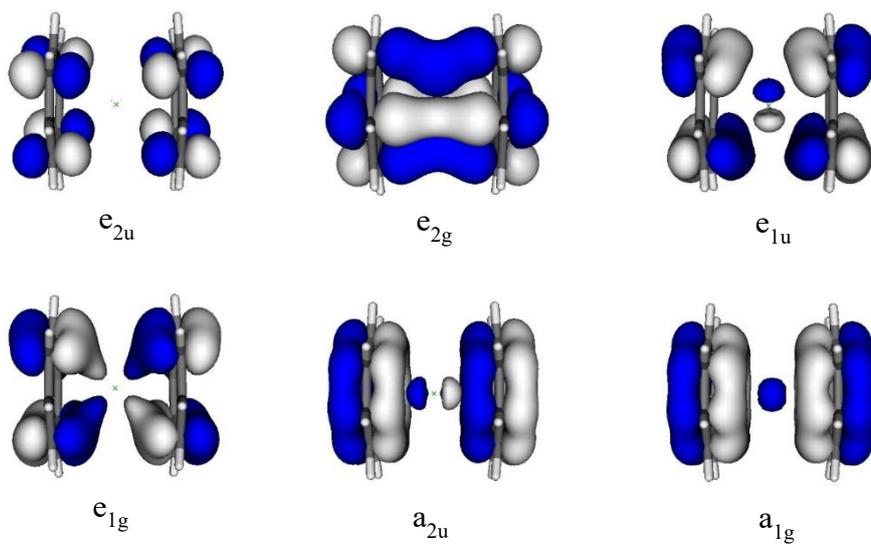


図 4-6.  $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$  の価電子軌道（電子密度の等値曲面 0.03）。

図 4-2 に見られる通り、VDE は  $\text{Ln}$  の原子番号が増加するにつれ、X ピークでは減少し、A ピークでは増加する傾向にある。したがって Koopmans の定理は HOMO の  $e_{2u}$  軌道が不安定化し、N-HOMO の  $e_{2g}$  軌道が安定化することを示す。

しかし、Ln の原子番号に対する A ピークの傾きは 0.008 eV と非常に小さい。e<sub>2g</sub> 軌道をその構成要素である COT の π<sub>e<sub>2g</sub></sub> 軌道と Ln の 5d<sub>e<sub>2g</sub></sub> 軌道に分けて考えると、Ln—COT 間の結合距離が図 4-3 のように減少すると、これらの軌道間の重なりは増加することが予想される。この時、同位相での軌道相互作用の増加により e<sub>2g</sub> 軌道は安定化する。一方、Ln の原子軌道との相互作用が小さい e<sub>2u</sub> 軌道では、COT の π<sub>e<sub>2u</sub></sub> 軌道が反結合性であるため、結合距離の減少に伴い不安定化する。しかしその度合いは、軌道間の重なり大きい e<sub>2g</sub> 軌道の安定化に比べて小さいはずであるが、観測された A ピークの傾き (0.0080 eV) は、X ピークの傾き (-0.0267 eV) の三分の一以下であった。

このように、VDE の変化を軌道相互作用の変化によるとした場合、測定結果は直観に反する。

#### 4. 3. 1 フラグメント軌道を用いた軌道エネルギーの解析

軌道相互作用と軌道エネルギーの関係を明らかにするため、本節では HF 法による軌道エネルギーの表式を具体的に見ていく。既約表現 Γ の Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の分子軌道は、同じ既約表現に属する Ln の原子軌道 φ<sub>Ln</sub> と COT<sub>2</sub> の分子軌道 φ<sub>COT</sub> を基底にとると、

$$\psi = c_{\text{Ln}}\varphi_{\text{Ln}} + c_{\text{COT}}\varphi_{\text{COT}} \quad (4.3.1)$$

と表される。φ<sub>COT</sub> は 2 つの COT の軌道から成り、2 つの COT 軌道が同位相で重なった結合性軌道か、あるいは逆位相で重なった反結合性軌道のいずれかである (図 1-7)。イオン結合性錯体である Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の軌道は φ<sub>COT</sub> を主成分としそこにわずかに φ<sub>Ln</sub> が混合する COT 分子軌道様か、あるいは φ<sub>Ln</sub> を主成分としそこにわずかに φ<sub>COT</sub> が混合する Ln 原子軌道様のいずれかに近似できる。分子軌道の構成要素という意味で、φ<sub>Ln</sub> と φ<sub>COT</sub> をフラグメント軌道とよぶ。この時、固有値問題

$$\begin{bmatrix} \alpha_{\text{Ln}} & \beta \\ \beta & \alpha_{\text{COT}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{Ln}} \\ c_{\text{COT}} \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\text{Ln}} \\ c_{\text{COT}} \end{bmatrix} \quad (4.3.2)$$

を解いて錯体の軌道とそのエネルギーを得る。ここで

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ln}} &= \langle \varphi_{\text{Ln}} | f | \varphi_{\text{Ln}} \rangle, \quad \alpha_{\text{COT}} = \langle \varphi_{\text{COT}} | f | \varphi_{\text{COT}} \rangle \\ \beta &= \langle \varphi_{\text{Ln}} | f | \varphi_{\text{COT}} \rangle = \langle \varphi_{\text{COT}} | f | \varphi_{\text{Ln}} \rangle \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

$$S = \langle \varphi_{\text{Ln}} | \varphi_{\text{COT}} \rangle = \langle \varphi_{\text{COT}} | \varphi_{\text{Ln}} \rangle$$

であり、 $\alpha$ はクーロン積分、 $\beta$ は共鳴積分である。この場合の Fock 演算子  $f$  は

$$f\varphi_i = \left[ -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{\text{Ln}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\text{Ln}}|} - \sum_{\alpha \in \text{COT}} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j \in \text{Ln}} (a_j J_j - b_j K_j) + \sum_{j \in \text{COT}} (2J_j - K_j) \right] \varphi_i \quad (4.3.4)$$

として与えられる。(4.3.4)式第一項は電子の運動エネルギー、第二項と第三項はそれぞれ Ln の核、COT の原子群の核からの引力エネルギー、第四項と第五項はそれぞれ Ln と COT に局在化した電子との反発エネルギーを表す。第四項と第五項の分離は軌道  $\varphi_{\text{Ln}}$  と  $\varphi_{\text{COT}}$  の重なりがゼロになるイオン結合の極限の近似による。第五項の係数  $a_j$  と  $b_j$  は軌道の占有状態に依存するパラメータで、閉殻の 5s, 5p 軌道で COT 部分と同様  $a_j=2, b_j=1$  となるが、開殻 4f 軌道では 4f 電子数に依存する分数として与えられる[4]。

$\alpha_{\text{Ln}}$  と  $\alpha_{\text{COT}}$  はそれぞれフラグメント軌道  $\varphi_{\text{Ln}}$  と  $\varphi_{\text{COT}}$  の錯体環境下でのエネルギーを表す。一方、 $\beta$  は  $\varphi_{\text{Ln}}$  と  $\varphi_{\text{COT}}$  の軌道相互作用の大きさを表す量であり、一般に重なり積分  $S$  に比例する。この時、COT 分子軌道様の  $\psi$  の軌道エネルギーは、無摂動波動関数が直交していない場合の二次の摂動論の表式[9]を用いて

$$\varepsilon = \alpha_{\text{COT}} - \frac{(\beta - \alpha_{\text{COT}} S)^2}{\alpha_{\text{Ln}} - \alpha_{\text{COT}}} \quad (4.3.5)$$

と与えられる。上式は  $S \ll \beta/\alpha_{\text{COT}}$  の場合、

$$\varepsilon = \alpha_{\text{COT}} - \frac{\beta^2}{\alpha_{\text{Ln}} - \alpha_{\text{COT}}} \quad (4.3.6)$$

となる。 $\psi$  が Ln 原子軌道様ならば、軌道エネルギーは

$$\varepsilon = \alpha_{\text{Ln}} - \frac{(\beta - \alpha_{\text{Ln}} S)^2}{\alpha_{\text{COT}} - \alpha_{\text{Ln}}} \quad (4.3.7)$$

$$\approx \alpha_{\text{Ln}} - \frac{\beta^2}{\alpha_{\text{COT}} - \alpha_{\text{Ln}}} \quad (S \ll \beta/\alpha_{\text{Ln}}) \quad (4.3.8)$$

で与えられる。(4.3.5)式~(4.3.8)式の第二項は錯体の軌道と主成分であるフラグメント軌道のエネルギー差であり、混合する軌道間の相互作用による安定化、あるいは不安定化のエネルギーを表す。またこの量は  $\alpha$  と  $S$  の両方に強く依存する。この軌道エネルギー  $\varepsilon$  は後に述べるように、Koopmans の定理により軌道  $\psi$  を占有している電子のイオン化エネルギーと関係づけられるため、近似的ではあるが物理的な意味を持つ。

$\alpha_{\text{Ln}}$  と  $\alpha_{\text{COT}}$  はフラグメント軌道の錯体環境下でのエネルギーに対応する。これは  $(\text{COT}^{2-})_2$  と  $\text{Ln}^{3+}$  の合成場の中を電子が運動することを意味する。このことは (4.3.4) 式の Fock 演算子  $f$  と、独立した  $(\text{COT}^{2-})_2$  の Fock 演算子

$$f_{\text{COT}}\varphi_i = \left[ -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{\alpha \in \text{COT}} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \in \text{COT}} (2J_j - K_j) \right] \varphi_i \quad (4.3.9)$$

を比較すると明らかである。(4.3.4) 式中の Ln の核と電子に由来するポテンシャルエネルギーをまとめると

$$\alpha_{\text{COT}} \approx \left\langle \varphi_{\text{COT}} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha \in \text{COT}} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \in \text{COT}} (2J_j - K_j) - \frac{(+3)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Ln}}|} \right| \varphi_{\text{COT}} \right\rangle \quad (4.3.10a)$$

$$= \left\langle \varphi_{\text{COT}} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha \in \text{COT}} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{j \in \text{COT}} (2J_j - K_j) \right| \varphi_{\text{COT}} \right\rangle + \left\langle \varphi_{\text{COT}} \left| -\frac{(+3)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Ln}}|} \right| \varphi_{\text{COT}} \right\rangle \quad (4.3.10b)$$

となる。これは Ln 核とその周囲に局在化した電子をまとめて +3 の点電荷とみなしており、 $\alpha_{\text{COT}}$  は (4.3.10b) 式第二項を通して  $\text{Ln}^{3+}$  と静電相互作用している COT 軌道のエネルギーを与える。この軌道一正イオン間の静電相互作用は、Ln-COT 間距離が短くなるにつれ  $\alpha_{\text{COT}}$  を減少させる。同様にして、COT の核と電子のポテンシャルエネルギーをまとめると、

$$\alpha_{\text{Ln}} \approx \left\langle \varphi_{\text{Ln}} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{\text{Ln}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Ln}}|} + \sum_{j \in \text{Ln}} (a_j J_j - b_j K_j) - \sum_{i=1}^{16} \frac{(-0.25)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{C},i}|} \right| \varphi_{\text{Ln}} \right\rangle \quad (4.3.11a)$$

$$= \left\langle \varphi_{\text{Ln}} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{\text{Ln}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Ln}}|} + \sum_{j \in \text{Ln}} (a_j J_j - b_j K_j) \right| \varphi_{\text{Ln}} \right\rangle + \left\langle \varphi_{\text{Ln}} \left| -\sum_{i=1}^{16} \frac{(-0.25)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{C},i}|} \right| \varphi_{\text{Ln}} \right\rangle \quad (4.3.11b)$$

となる。これは COT 由来のポテンシャルエネルギーを、16 個全ての C の位置に -0.25 (= -4/16)

の点電荷を置いた状態で近似したもので、 $\alpha_{Ln}$  は (4.3.11b) 式第二項を通して 2 つの  $COT^{2-}$  と静電相互作用している  $Ln$  軌道のエネルギーを与える。この軌道—負イオン間の静電相互作用は、 $Ln$ — $COT$  間距離が短くなるにつれ  $\alpha_{Ln}$  を増加させる。(4.3.11) 式は特に、 $Ln$  の原子軌道に対する  $COT$  の結晶場効果の表式と解釈できる。

このように、フラグメント軌道のエネルギーは大きく帯電したイオン  $Ln^{3+}$ ,  $COT^{2-}$  由来の分子内静電相互作用の影響を受ける[10]。

図 4-7 に錯体の軌道エネルギーと  $Ln$ — $COT$  間軌道相互作用の関係を表した。ここで、 $S, \beta$  だけでなく  $\alpha_{Ln}, \alpha_{COT}$  もランタノイド依存性を示すため、これらの変化が複合的要因となり軌道エネルギーのランタノイド依存性を決定する。したがって  $COT$  の  $\pi$  軌道を主成分とする価電子軌道のエネルギー (4.3.5) 式、あるいは (4.3.6) 式の各項を個別に評価することにより、軌道エネルギーの変化要因を調べられる。

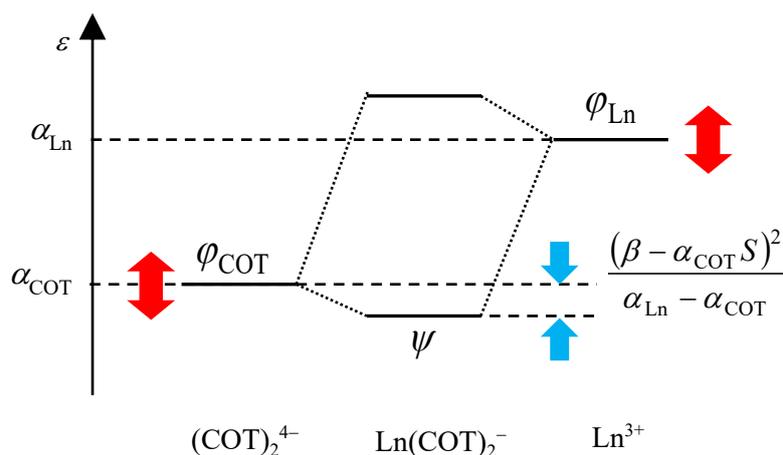


図 4-7. 錯体の軌道エネルギーと  $Ln$ - $COT$  間軌道相互作用。

#### 4. 3. 2 フラグメント軌道の計算手法

HF 法により得られる錯体の軌道は、計算に用いた  $m$  個の基底関数の線形結合として

$$\psi = \sum_j^m d_j \phi_j = \sum_{l \in Ln} d_l \phi_l + \sum_{k \in COT} d_k \phi_k \quad (4.3.12)$$

と表される。(4.3.12) 式最右辺では  $m$  個の基底関数を  $Ln$  の  $m_{Ln}$  個の基底関数と  $COT$  の  $m_{COT}$  個の基底関数に分けており、 $m = m_{Ln} + m_{COT}$  を満たす。(4.3.1) 式と (4.3.12) 式を比較すると、

$$c_{\text{Ln}} \varphi_{\text{Ln}} = \sum_{l \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} d_l \phi_l \quad (4.3.13a)$$

$$c_{\text{COT}} \varphi_{\text{COT}} = \sum_{k \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} d_k \phi_k \quad (4.3.13b)$$

となり、展開係数を

$$c_{\text{Ln}} = \sqrt{\sum_{k, l \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} d_k d_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle} \quad (4.3.14a)$$

$$c_{\text{COT}} = \sqrt{\sum_{k, l \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} d_k d_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle} \quad (4.3.14b)$$

とおくと、規格化されたフラグメント軌道

$$\varphi_{\text{Ln}} = \frac{1}{c_{\text{Ln}}} \sum_{l \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} d_l \phi_l \quad (4.3.15a)$$

$$\varphi_{\text{COT}} = \frac{1}{c_{\text{COT}}} \sum_{k \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} d_k \phi_k \quad (4.3.15b)$$

を得る。ここで  $\langle \phi_k | \phi_l \rangle$  は基底関数間の重なり積分を表す。(4.3.15) 式を用いると、(4.3.3) 式の量はそれぞれ

$$\alpha_{\text{Ln}} = \langle \varphi_{\text{Ln}} | f | \varphi_{\text{Ln}} \rangle = \frac{1}{c_{\text{Ln}}^2} \sum_{i \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} \sum_{j \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} d_i d_j \langle \phi_i | f | \phi_j \rangle \quad (4.3.16a)$$

$$\alpha_{\text{COT}} = \langle \varphi_{\text{COT}} | f | \varphi_{\text{COT}} \rangle = \frac{1}{c_{\text{COT}}^2} \sum_{i \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} \sum_{j \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} d_i d_j \langle \phi_i | f | \phi_j \rangle \quad (4.3.16b)$$

$$\beta = \langle \varphi_{\text{Ln}} | f | \varphi_{\text{COT}} \rangle = \frac{1}{c_{\text{COT}} c_{\text{Ln}}} \sum_{i \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} \sum_{j \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} d_i d_j \langle \phi_i | f | \phi_j \rangle \quad (4.3.16c)$$

$$S_{\text{Ln-COT}} = \langle \varphi_{\text{Ln}} | \varphi_{\text{COT}} \rangle = \frac{1}{c_{\text{Ln}} c_{\text{COT}}} \sum_{i \in \text{Ln}}^{m_{\text{Ln}}} \sum_{j \in \text{COT}}^{m_{\text{COT}}} d_i d_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (4.3.16d)$$

から求められる。Fock 演算子の行列要素  $\langle \phi_i | f | \phi_j \rangle$  と基底関数の重なり積分  $\langle \phi_k | \phi_l \rangle$  を HF 計算の出力結果から読み込み、(4.3.16) 式を計算した。

また、フラグメント軌道  $\varphi_{\text{COT}}$  は2つの COT にそれぞれ局在化した軌道  $\varphi_{\text{COT1}}$  と  $\varphi_{\text{COT2}}$  から成るため、これらの軌道間相互作用 (図 4-8) も軌道エネルギーに影響しうる。そこで、これらの軌道間の重なり積分を

$$S_{\text{COT}} = \langle \varphi_{\text{COT1}} | \varphi_{\text{COT2}} \rangle = \frac{1}{c_{\text{COT1}} c_{\text{COT2}}} \sum_{i \in \text{COT1}}^{m_{\text{COT}}/2} \sum_{j \in \text{COT2}}^{m_{\text{COT}}/2} d_i d_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (4.3.17)$$

より求めた。

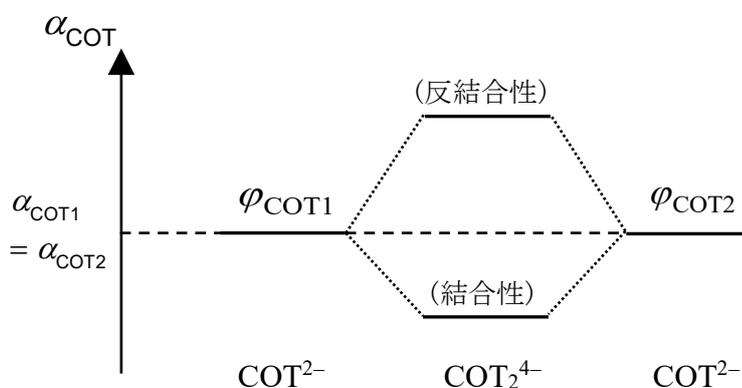


図 4-8. COT 軌道間の相互作用の模式図。

#### 4. 3. 3 重なり積分と共鳴積分のランタノイド依存性

重なり積分 (4.3.16d) を図 4-9 に、(4.3.17) を図 4-10 に示す。Ln—COT 間の軌道の重なり (図 4-9) は、5d— $\pi$  間で 0.25~0.3 程度、5p— $\pi$  間で 0.10~0.15 程度の値を示した。一方、4f— $\pi$  間の重なりは  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  いずれの既約表現に対応する軌道でも 0.05 以下の小さな値に留まり、HOMO  $e_{2u}$  で最大値を示した。

これら Ln—COT 軌道間の重なり積分のランタノイド依存性に注目する。Ln の原子番号の増加に伴い、 $e_{2g}$  軌道の重なりは最小値 0.289 (Sm) ~ 最大値 0.303 (Lu) とほぼ変化せず、その他の価電子軌道では減少する。これらの傾向はランタノイド収縮により説明できる。この点を明確にするため、各 Ln 軌道の拡がりの指標  $\langle r \rangle$  を求めた (図 4-11)。

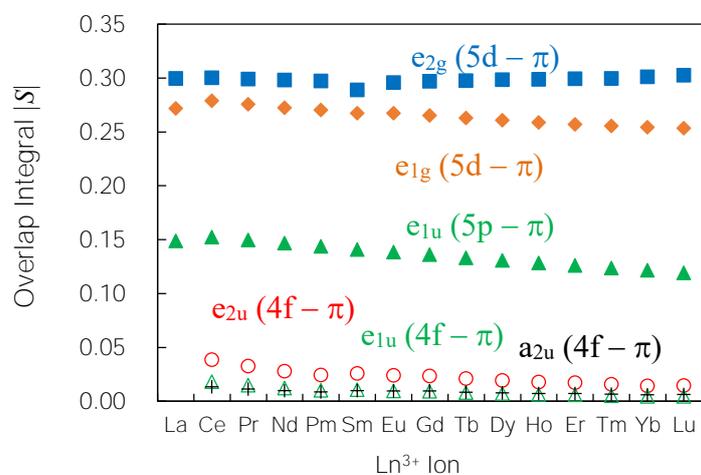


図 4-9.  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の価電子軌道における  $\text{Ln}-\text{COT}$  軌道間の重なり積分。重なりの符号は  $e_{2g}$  軌道の  $5d_{e_{2g}}-\pi_{e_{2g}}$  間、 $e_{1g}$  軌道の  $5d_{e_{1g}}-\pi_{e_{1g}}$  間で正、 $e_{1u}$  軌道の  $5p_{e_{1u}}-\pi_{e_{1u}}$  間で負である。4f- $\pi$ 間の重なりはいずれの価電子軌道でも正である。

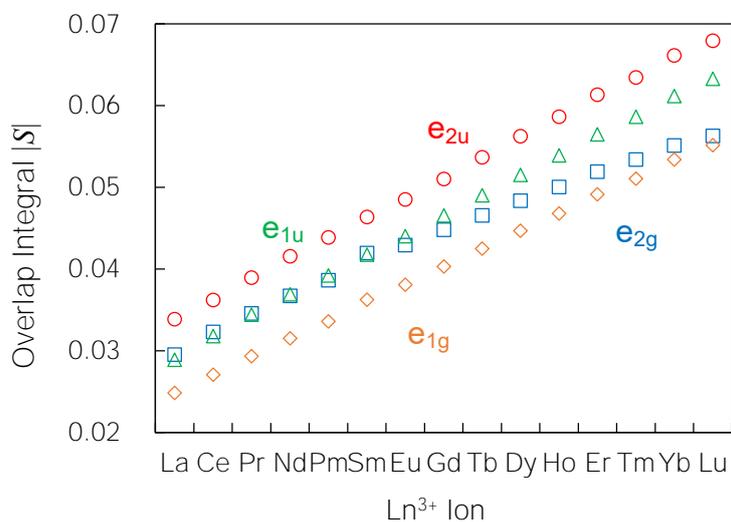


図 4-10.  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の価電子軌道における  $\text{COT}$  軌道間の重なり積分。重なりの符号は  $e_{2g}$ ,  $e_{1u}$  軌道で正、 $e_{2u}$ ,  $e_{1g}$  軌道で負である。

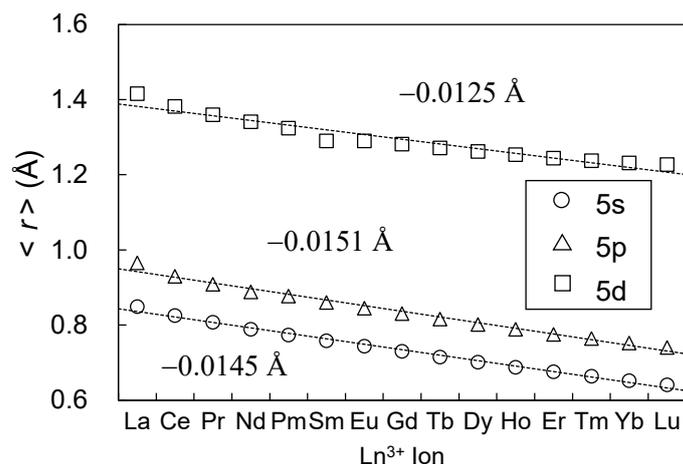


図 4-11. Ln 原子軌道の  $\langle r \rangle$  値。図中の値は Ln の原子番号に対する傾きを表す。

これによると、Ln の原子番号の増加に伴い、いずれの軌道も単調に縮小する。さらに  $\langle r \rangle$  の傾きは Ln—COT 間結合距離の傾き  $-0.188 \text{ \AA}$  と同程度の値である。Ln<sup>3+</sup> のイオン半径は 5s, 5p 軌道の拡がりに依存するため、これらの軌道の収縮（ランタノイド収縮）は結合長の短縮を起こす。同時に COT  $\pi$  軌道との重なりを増加を妨げるため、図 4-9 に示す変化となる。なお、Boerrigter らによるアクチノイド錯体 An(COT)<sub>2</sub> の DFT 計算でも、6d<sub>e2g</sub>— $\pi_{e2g}$  軌道間の重なり強度がアクチノイド依存性を示さない結果が得られている[11]。

一方、配位子軌道間の重なり（図 4-10）はいずれの価電子軌道でも、Ln の原子番号の増加に伴い単調増加する。ただしこれらの重なりは、4f— $\pi$  軌道間の重なりよりもわずかに大きい程度である。このことは 2 つの COT 環の距離が  $3.88 \sim 4.41 \text{ \AA}$  と大きいことから予想できる。

図 4-12 には共鳴積分  $\beta$  (4.3.16c) を示した。

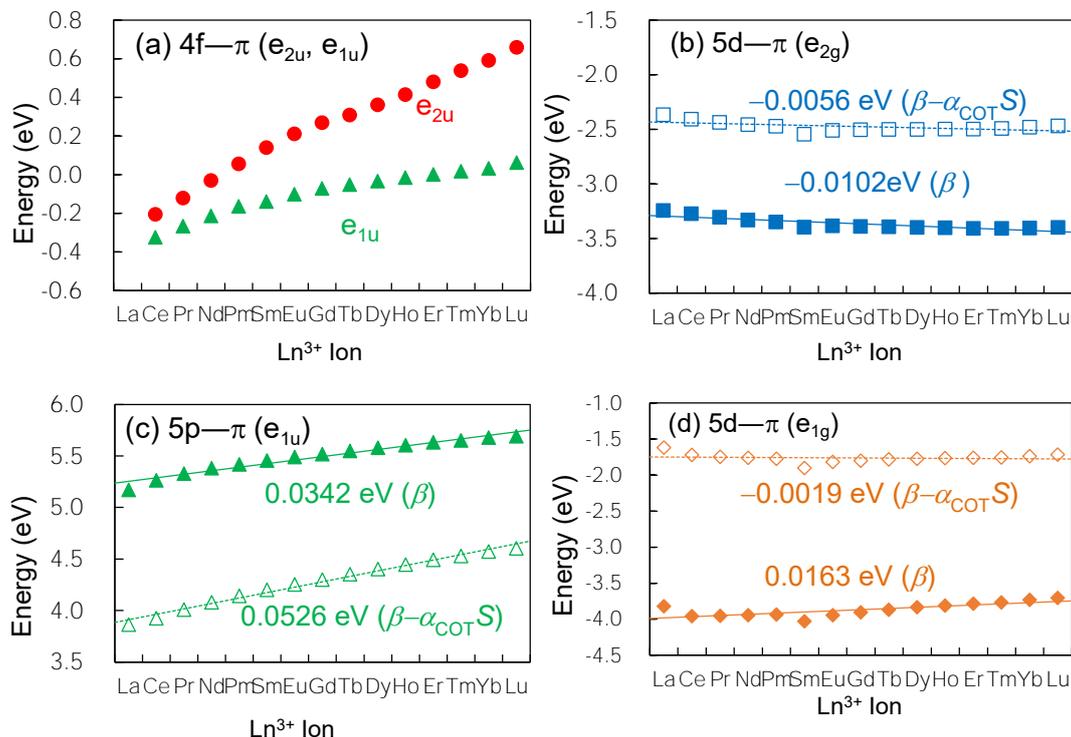


図 4-12. Ln—COT 間の共鳴積分 $\beta$ 。(a)  $e_{2u}$ ,  $e_{1u}$  軌道の  $4f-\pi$  間、(b)  $e_{2g}$  軌道の  $5d-\pi$  間、(c)  $e_{1u}$  軌道の  $5p-\pi$  間、(d)  $e_{1g}$  軌道の  $5d-\pi$  間の計算値を示す。(b)-(d) では (4.3.5) 式第二項の軌道相互作用に関連する量  $(\beta - \alpha_{\text{COT}}S)$  の計算値も示した。

#### 4. 3. 4 価電子軌道、フラグメント軌道のエネルギー

##### Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の価電子軌道のエネルギー

価電子軌道のエネルギーの計算値を図 4-13 に示す。図 4-2 と図 4-13(a) を比較すると、 $e_{2u}$ ,  $e_{2g}$  軌道のエネルギーは X ピークの分裂を除き、VDE のランタノイド依存性をよく再現している。また分裂した X ピークの低エネルギー側を除くと、 $e_{2u}$  軌道のエネルギーと VDE の変化が一致する。B 状態、C 状態の光電子スペクトルは測定されていないが、図 4-13(b) によると Ln の原子番号に伴い、B 状態の安定化、C 状態の不安定化が予測される。これらの準位は図 4-13(b) では Tm で逆転する。

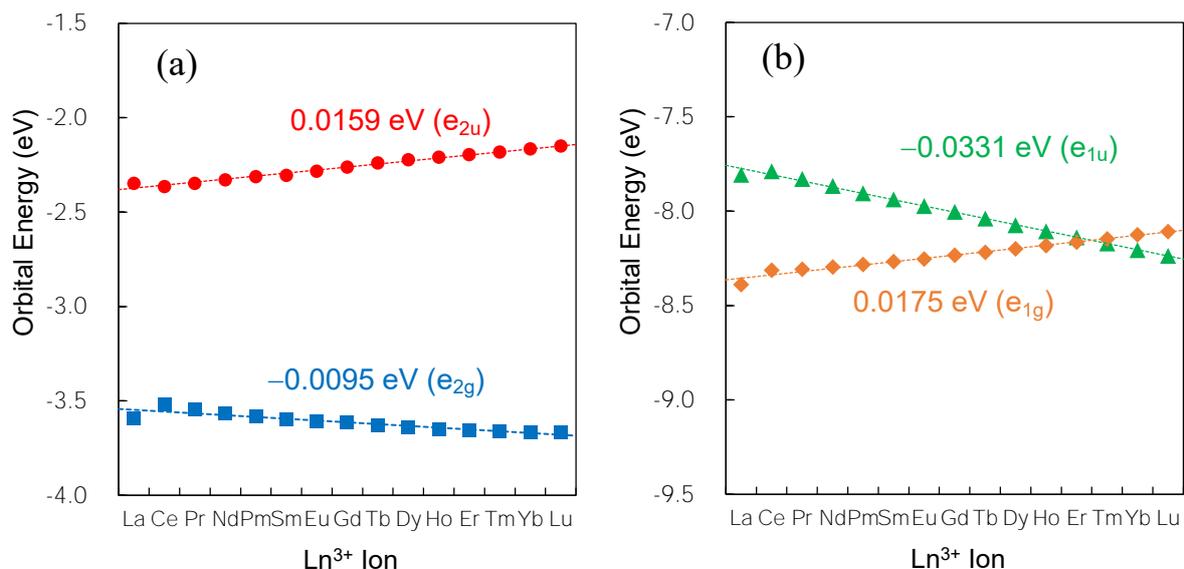


図 4-13. Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の価電子軌道のエネルギー。図中の値は Ln の原子番号に対する軌道エネルギーの傾きを表す。

### フラグメント軌道 $\varphi_{Ln}$ のエネルギー $\alpha_{Ln}$

4.3.1 節で説明した通り、フラグメント軌道  $\varphi_{Ln}$  のエネルギー  $\alpha_{Ln}$  は

$$\alpha_{Ln} = \left\langle \varphi_{Ln} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{Ln}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Ln}|} + \sum_{j \in Ln} (a_j J_j - b_j K_j) \right| \varphi_{Ln} \right\rangle + \left\langle \varphi_{Ln} \left| -\sum_{i=1}^{16} \frac{(-0.25)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{C,i}|} \right| \varphi_{Ln} \right\rangle \quad (4.3.19)$$

で与えられる。 $\alpha_{Ln}$  の計算値を図 4-14 に示す。Ln の原子番号の増加に伴い、錯体の e<sub>2g</sub>, e<sub>1g</sub> 軌道に含まれる 5d<sub>e2g</sub>, 5d<sub>e1g</sub> 軌道はどちらも不安定化し、e<sub>1u</sub> 軌道に含まれる 5p<sub>e1u</sub> 軌道は急激に安定化した。

自由イオン Ln<sup>3+</sup> の 5d 軌道のエネルギー ((4.3.19) 式第一項) は、ランタノイド収縮のため原子番号が大きいほど減少するが、錯体中の 5d 軌道は COT<sup>2-</sup> の接近による分子内静電相互作用項 ((4.3.19) 式第二項) の増大を受け、不安定化を示す。すなわち (4.3.19) 式について、

$$\left\langle \varphi_{5d} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{Ln}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Ln}|} + \sum_{j \in Ln} (a_j J_j - b_j K_j) \right| \varphi_{5d} \right\rangle \text{ の減少} < \left\langle \varphi_{5d} \left| -\sum_{i=1}^{16} \frac{(-0.25)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{C,i}|} \right| \varphi_{5d} \right\rangle \text{ の増加}$$

である。図 4-11 に示される通り、5d 軌道の空間的拡がりは特に大きく、COT 側に張り出しているため、分子内静電相互作用の影響を強く受ける。

一方、より内殻的な性質を持つ 5p 軌道では、原子番号が増加するにつれ、ランタノイド収縮による (4.3.19) 式第一項の減少効果を強く受ける。この変化は (4.3.19) 式第二項の増加に比べ 10 倍大きなオーダーで起こり、

$$\left\langle \varphi_{5p} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{Ln}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Ln}|} + \sum_{j \in Ln} (a_j J_j - b_j K_j) \right| \varphi_{5p} \right\rangle \text{の減少} \gg \left\langle \varphi_{5p} \left| -\sum_{i=1}^{16} \frac{(-0.25)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{C,i}|} \right| \varphi_{5p} \right\rangle \text{の増加}$$

となるため、5p 軌道は原子番号の増加と共に  $-0.823 \text{ eV}$  もの大きな傾きで安定化する。

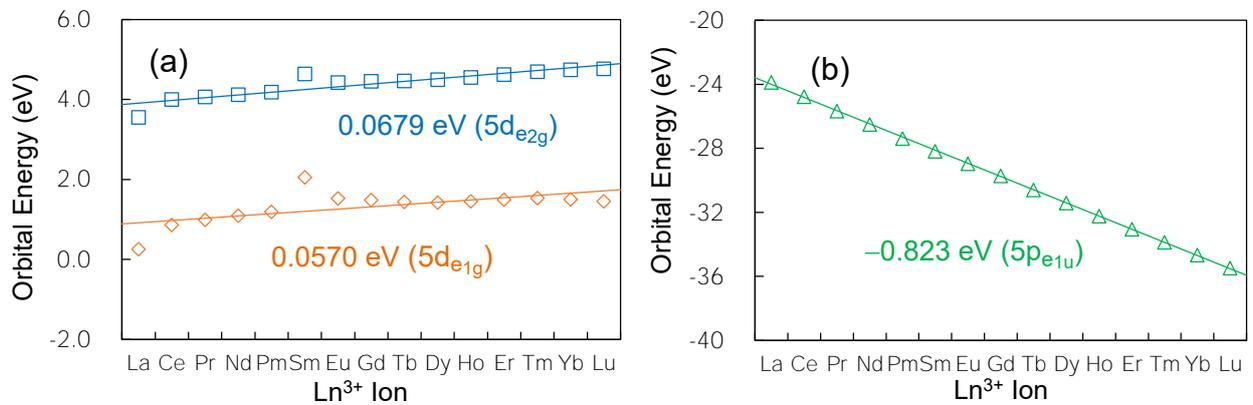


図 4-14. フラグメント軌道  $\varphi_{Ln}$  のエネルギー  $\alpha_{Ln}$ 。 (a)  $e_{2g}$ ,  $e_{1g}$  軌道に含まれる 5d 軌道、(b)  $e_{1u}$  軌道に含まれる 5p 軌道の計算値を示す。図中の値は Ln の原子番号に対する各軌道エネルギーの傾きを表す。

フラグメント軌道  $\varphi_{COT}$  のエネルギー  $\alpha_{COT}$

フラグメント軌道  $\varphi_{COT}$  のエネルギー  $\alpha_{COT}$  は

$$\alpha_{COT} = \left\langle \varphi_{COT} \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{\alpha \in COT} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j \in COT} (2J_j - K_j) \right| \varphi_{COT} \right\rangle + \left\langle \varphi_{COT} \left| -\frac{(+3)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Ln}|} \right| \varphi_{COT} \right\rangle \quad (4.3.20)$$

で与えられる。 $\alpha_{COT}$  の計算値を図 4-15 に示す。Ln-COT 間軌道相互作用の顕著な  $\pi_{e2g}$ ,  $\pi_{e1u}$ ,  $\pi_{e1g}$  軌道では 4.4 節での比較のため、錯体価電子軌道エネルギーの計算値 (図 4-13)、および 2 次摂動論の表式 (4.3.5), (4.3.6) 式に  $S$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  の計算値を代入して得た錯体価電子軌道のエネルギーも示した。

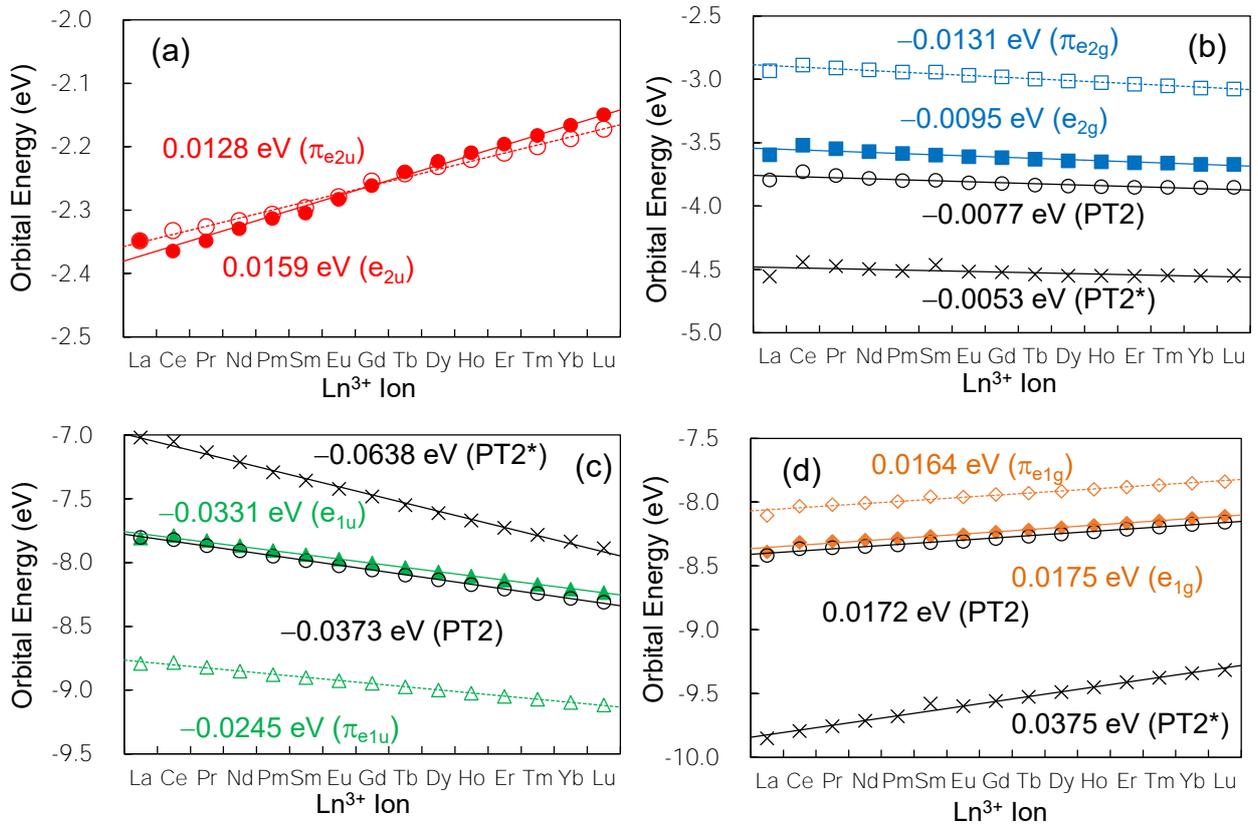


図 4-15. フラグメント軌道  $\varphi_{\text{COT}}$  のエネルギー  $\alpha_{\text{COT}}$ 。(b)(c)(d)では比較のため、錯体価電子軌道のエネルギー (図 4-13 と同一)、および 2 次摂動論 (4.3.5), (4.3.6) 式に  $\alpha, \beta, S$  の計算値を代入して得た錯体価電子軌道のエネルギーも表した。(4.3.5) 式から計算した結果を PT2, (4.3.6) 式から計算した結果を PT2\* と表記し、それぞれ  $\circ, \times$  でプロットしている。図中の値は Ln の原子番号に対する各軌道エネルギーの傾きを表す。

各フラグメント軌道のランタノイド依存性を見ると、図 4-15(a)-(d)から、Ln の原子番号の増加に伴い  $\pi_{e2u}, \pi_{e1g}$  軌道は不安定化し、 $\pi_{e2g}, \pi_{e1u}$  軌道は安定化する。図 4-5 または図 4-6 が示す通り、 $\varphi_{\text{COT}}$  を 2 つの COT 軌道に分けると  $\pi_{e2u}, \pi_{e1g}$  軌道は反結合性、 $\pi_{e2g}, \pi_{e1u}$  軌道は結合性である。したがって  $\varphi_{\text{COT}}$  のランタノイド依存性に対し、COT 間距離の減少に伴う軌道相互作用 (図 4-8) の増加効果が支配的ならば、このような変化を得る。同じエネルギーを持つ軌道  $\varphi_{\text{COT}1}, \varphi_{\text{COT}2}$  の相互

作用の大きさはこれらの重なりに依存するため、図 4-10 より、軌道の重なりが増加すると、結合性軌道は安定化し、反結合性軌道は不安定化する。

$\alpha_{\text{COT}}$  に対する分子内静電効果は、 $\varphi_{\text{COT1}}$  または  $\varphi_{\text{COT2}}$  に注目すると、 $\text{Ln}^{3+}$  の接近による安定化 ((4.3.20) 式の第二項に影響) と、もう一方の  $\text{COT}^2$ -環の接近による不安定化の効果 ((4.3.20) 式の第一項に影響) が打ち消し合う。負イオン錯体と同じ構造を持つ  $\text{COT}_2^{4-}$  では、結合長の短縮に伴い、 $\pi$  軌道のエネルギーは結合性・反結合性によらず増加する結果が得られた。これは明らかに  $\text{COT}^2$ -環による軌道-負イオン間の静電反発の影響であり、錯体のフラグメント軌道  $\varphi_{\text{COT}}$  では  $\text{Ln}^{3+}$  を間に挟むことにより静電的安定化効果が追加される。

以上のことから  $\alpha_{\text{COT}}$  のランタノイド依存性の支配要因は、(4.3.20) 式の第一項に含まれる  $\text{COT}$  軌道間相互作用となる。

#### 4. 4 軌道相互作用のランタノイド依存性

フラグメント軌道のエネルギー  $\alpha_{\text{COT}}$  と錯体の軌道エネルギー  $\varepsilon$  の差は軌道相互作用に起因するため、図 4-15(b)-(d) に示したこれらの傾きの比較から、軌道相互作用のランタノイド依存性を議論できる。なお  $e_{2u}$  軌道はほぼ  $\pi_{e_{2u}}$  軌道から構成されるため、これらのエネルギーはよく一致する (図 4-15(a))。図 4-15(b)-(d) を見ると、 $\text{Ln}-\text{COT}$  軌道間の重なり積分を含む摂動論の表式 ((4.3.5) 式) は重なり積分を無視した表式 ((4.3.5) 式) に比べ、錯体の軌道エネルギーをよく再現する。すなわち、これらの軌道エネルギーには重なり積分の大きさが無視できない寄与を示している。

#### $e_{2g}$ 軌道

$e_{2g}$  軌道は顕著な金属-配位子間軌道相互作用により、 $\pi_{e_{2g}}$  軌道に比べ 0.6 eV 程度の大きな安定化を受けている。しかし、軌道エネルギーの傾きは前者が -0.0095 eV、後者が -0.0131 eV で、軌道相互作用による安定化は  $\text{Ln}$  の原子番号の増加と共に減少している。(4.3.5) 式第二項の分母と分子の傾きはそれぞれ 0.081 eV と  $0.027 \text{ eV}^2$  であるから、相互作用する  $5d_{e_{2g}}$ ,  $\pi_{e_{2g}}$  軌道間のエネルギー

ギー差が顕著に増加し、また軌道間の重なりが増加しないため、軌道相互作用は減少する。前者は  $5d_{e2g}$  軌道のエネルギーの傾きが  $0.0679 \text{ eV}$ 、 $\pi_{e2g}$  軌道のエネルギーの傾きが  $-0.0131 \text{ eV}$  であり、 $\text{COT}^{2-}$ からの静電反発（(4.3.19)式第二項）の増加による  $5d$  軌道の急激な不安定化が支配的要因である。

以上をまとめると、強いイオン結合性由来の分子内静電効果により  $5d$  軌道が不安定化し、またランタノイド収縮により軌道重なりが増加が妨げられることが  $e_{2g}$  軌道における  $\text{Ln-COT}$  軌道間相互作用を減少させる根本の原因となる。 $\text{Ln-COT}$  軌道間相互作用由来の安定化効果は減少するため、 $\text{Ln}$  の原子番号の増加に伴う  $e_{2g}$  軌道の安定化はこの軌道相互作用ではなく、結合性の  $\pi_{e2g}$  軌道が結合短縮に伴い安定化する効果に起因する。

### $e_{1u}$ 軌道

図 4-15(c) より、 $e_{1u}$  軌道は  $\pi_{e1u}$  軌道に比べ  $1 \text{ eV}$  程度不安定化しており、これは  $5p-\pi$  軌道間の反結合性の相互作用による。 $\text{Ln}$  の原子番号に対する傾きは前者が  $-0.0331 \text{ eV}$ 、後者が  $-0.0245 \text{ eV}$  であり、軌道相互作用による不安定化は  $-0.0086 \text{ eV}$  の傾きで減少する。これは  $5d-\pi$  軌道間の重なりが減少し（図 4-9）、またランタノイド収縮による  $5p_{e1u}$  軌道のエネルギーの急激な減少（図 4-14(b)）が軌道間のエネルギー差を増大させるためである。このため  $e_{1u}$  軌道のエネルギーのランタノイド依存性は、 $e_{2g}$  軌道同様、 $\text{COT}$  の  $\pi_{e1u}$  軌道のエネルギーに支配される。

### $e_{1g}$ 軌道

図 4-15(d) より、 $e_{1g}$  軌道は  $\pi_{e1g}$  軌道に比べ  $0.3 \text{ eV}$  程度安定化しており、これは  $5d-\pi$  軌道間の結合性の相互作用による。 $\text{Ln}$  の原子番号に対する傾きは前者が  $0.0175 \text{ eV}$ 、後者が  $0.0164 \text{ eV}$  であり、軌道相互作用による安定化はわずかに減少する。これは軌道間の重なり減少（図 4-9）と、 $5d_{e1g}$  軌道の顕著なエネルギー変化（図 4-14(b)）による軌道間のエネルギー差の増大に起因する。この場合も  $e_{1g}$  軌道のエネルギーのランタノイド依存性は、 $\text{COT}$  の  $\pi_{e1g}$  軌道のエネルギーに支配される。

#### 4. 5 一般のランタノイド錯体への応用

前節で議論した  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の  $e_{2g}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{1g}$  軌道のランタノイド依存性を図 4-16 に模式図として示す。いずれの価電子軌道でも、(1) フラグメント軌道  $\varphi_{\text{COT}}$  より  $\varphi_{\text{Ln}}$  のエネルギー変化が大きく、これらのエネルギー差は増大すること、(2) ランタノイド収縮のため Ln—COT 間の軌道の重なりは増加しないこと、(3) これら 2 つの効果のため軌道相互作用は減少すること、(4) その結果、価電子軌道のランタノイド依存性は  $\varphi_{\text{COT}}$  のランタノイド依存性に支配されることは共通している。

(1) Ln—配位子軌道間のエネルギー差の増加は以下のように説明される。5d 軌道などの Ln の空軌道と配位子軌道の相互作用の場合、 $\alpha_{\text{Ln}} > \alpha_{\text{ligand}}$  が成立する。空軌道は原子の外側に張り出しているため、負電荷を帯びた配位子の静電効果を受けやすく、ランタノイド収縮により配位子に接近すると  $\alpha_{\text{Ln}}$  は増加する。一方 5s, 5p 軌道などの Ln の被占軌道と配位子の価電子軌道の相互作用の場合、 $\alpha_{\text{Ln}} < \alpha_{\text{ligand}}$  が成立する。Ln の被占軌道の拡がりには Ln—配位子間の結合長に比べ小さいため、 $\alpha_{\text{Ln}}$  は配位子の静電効果よりランタノイド収縮の安定化効果を強く受けて減少する。 $\alpha_{\text{ligand}}$  の変化が  $\alpha_{\text{Ln}}$  に比べ小さいならば、どちらの場合も軌道間のエネルギー差は増加する。

(2) Ln—配位子間の軌道の重なりは、ランタノイド収縮による Ln の原子軌道の収縮と結合長の短縮が連動するため、一般的に増加しない。したがって (1)、(2) より、(3) Ln—配位子間の軌道相互作用は減少する。この時、(4) 配位子軌道を主成分とする価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性は、配位子軌道のエネルギー変化に支配される。

ランタノイド収縮と分子内静電効果はイオン結合性を示すランタノイド錯体の共通の性質であるため、これらの基本的な考え方はイオン結合を示す一般のランタノイド錯体に対して適用できると考えられる。価電子軌道をフラグメント軌道に分解することで、物性と強く関係する価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性を簡単に予測できる。

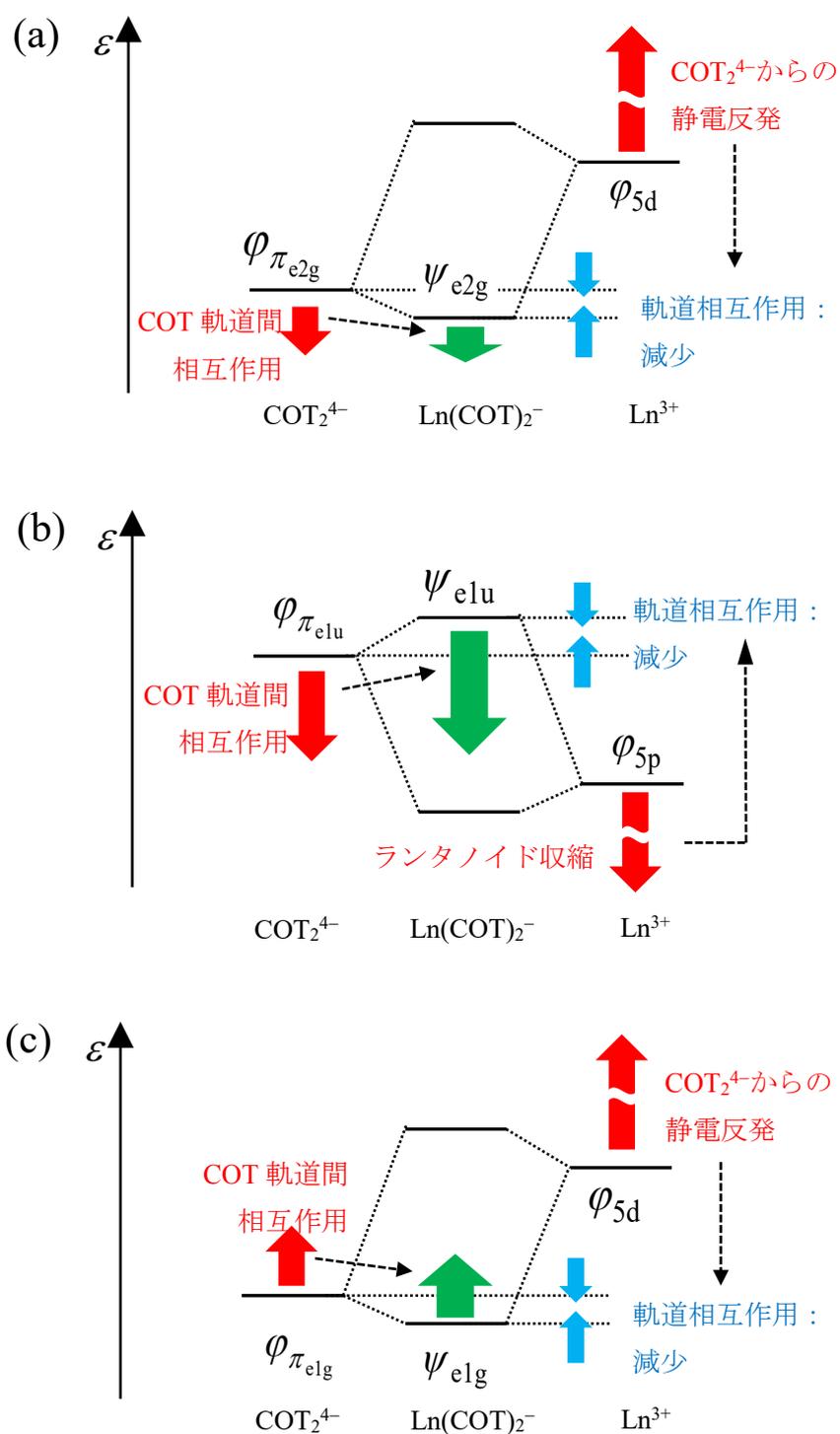


図 4-16. 価電子軌道のランタノイド依存性の模式図。(a)  $e_{2g}$ , (b)  $e_{1u}$ , (c)  $e_{1g}$  軌道を表す。フラグメント軌道  $\phi_{\text{COT}}$  と錯体価電子軌道  $\psi$  の Ln の原子番号の増加に対するエネルギー変化の大きさを、矢印の長さで表す。 $\phi_{\text{Ln}}$  の変化はこれら 2 つに比べ大きいので、対応する矢印の長さは一部省略している。

## 参考文献

1. N. Hosoya, K. Yada, T. Masuda, E. Nakajo, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3051.
2. T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5555.
3. T. H. Dunning Jr, P. J. Hay, In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H.F., III, Ed.; Vol. 3, Plenum, New York, 1977, pp. 1-28.
4. S. Itoh, R. Saito, T. Kimura, S. Yabushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) 2924.
5. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su et al, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
6. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
7. <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> (accessed Jan 21, 2016).
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al, *Gaussian 09*, revision A.2; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
9. L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 543.
10. N. Hosoya, R. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9.
11. P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* 122 (1988) 357.

## 5 X ピークの分裂と 4f—配位子間相互作用

### 5. 1 序

第 4 章で示したように、負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の金属—配位子間の相互作用に見られるランタノイド依存性は、軌道近似により定性的に理解できた。しかし 1.3.2 節で述べたように、中性  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の電子状態は 4f・配位子  $\pi$  電子間の多体相互作用による影響を強く受けており、この配置間相互作用の効果は、Koopmans の定理では説明できない X ピークの分裂に重要である。したがって本章では、光脱離の負イオン始状態・中性終状態の多配置波動関数を求め、VDE をこれらのエネルギー差として議論する。以降では  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の  $4f^n(e_{2g})^4(e_{2u})^4$  配置を示す電子状態を負イオン状態、 $\text{Ln}(\text{COT})_2$  の  $4f^n(e_{2g})^4(e_{2u})^3$  配置を示す電子状態を中性状態と表現する。

負イオン・中性両状態では、4f 軌道の様々な電子配置のため、エネルギー的に近接した多数の近縮重状態が生じる。したがって計算手法には 3.3.2 節の MCQDPT2 法を選択した。

### 5. 2 計算方法

MCQDPT2 法に用いる一電子軌道は状態平均の CASSCF 法により最適化する。負イオン状態では  $\text{Ln}^{3+}$  の  $LS$  基底状態から、 $M_L$  の異なる  $(2L+1)$  個の近縮重状態が生じる。一方中性状態では、4f 電子と新たに開設となる  $e_{2u}$  軌道の電子の結合により、全軌道角運動量の  $z$  軸成分 ( $z$  軸の定義は図 1-6 を参照) は  $M_L+2$  または  $M_L-2$  となり、 $2(2L+1)$  個の近縮重状態を得る。したがって状態平均の CASSCF 計算にあたり、負イオン状態では  $(2L+1)$  個、中性状態では  $2(2L+1)$  個の状態を等しい重みで平均化した。なお、負イオン状態のスピン量子数が  $S$  の時、中性状態のスピン量子数は  $S-1/2$  または  $S+1/2$  となり、これら低スピン中性状態、高スピン中性状態をそれぞれ計算した。4f—配位子間の相互作用を取り入れるため、active 軌道には 7 つの 4f 軌道、 $e_{2g}$ 、 $e_{2u}$  軌道の計 11 軌道を選択した。

前章同様、2 価ランタノイド錯体と考えられている Eu, Yb 錯体も形式電荷  $\text{Ln}^{3+}(\text{COT}^{2-})_2$  を仮定した幾何構造、電子配置で計算を行った。

MCQDPT2 法により得られたエネルギー準位図を図 5-1 に示す。各錯体について、負イオン状

態の準位は左側、中性状態の準位は右側に表し、負イオンの基底状態を基準とした相対エネルギーを示した。中性状態は低スピン・高スピン状態を並べて比較している。これらは全て中性 X 状態であり、A 状態や B 状態はこれらの数 eV 高エネルギー側に分布している。相対エネルギーの値は負イオン状態が左軸、中性状態が右軸に従う。また、負イオン・中性の各状態は 4f 部分の  $M_L$  の絶対値により区別し、色分けした。複数の色がついている準位は 4f 部分の  $|M_L|$  値の異なる複数の配置が混合していることを示し、各配置の重みを対応する色の長さで表現した。凡例の  $|M_L|$  値の肩の\*は、4f-配位子間相互作用 (5.4.2 節で説明) に関与する  $4f_{e_{2u}}$  軌道の占有数を示す。

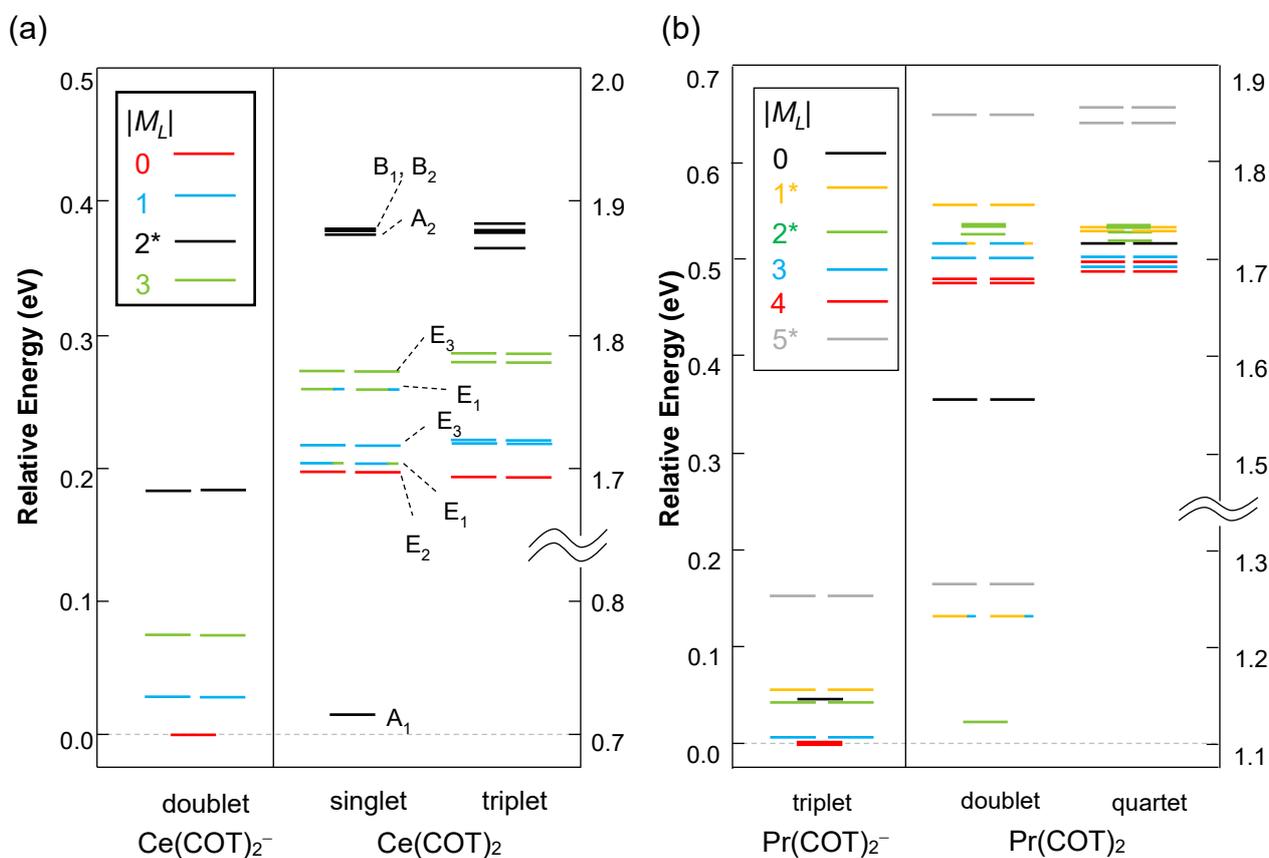


図 5-1. MCQDPT2 法による負イオン・中性状態のエネルギー準位図。(a) Ce 錯体 ( $4f^1$ )、(b) Pr 錯体 ( $4f^2$ ) を示す。

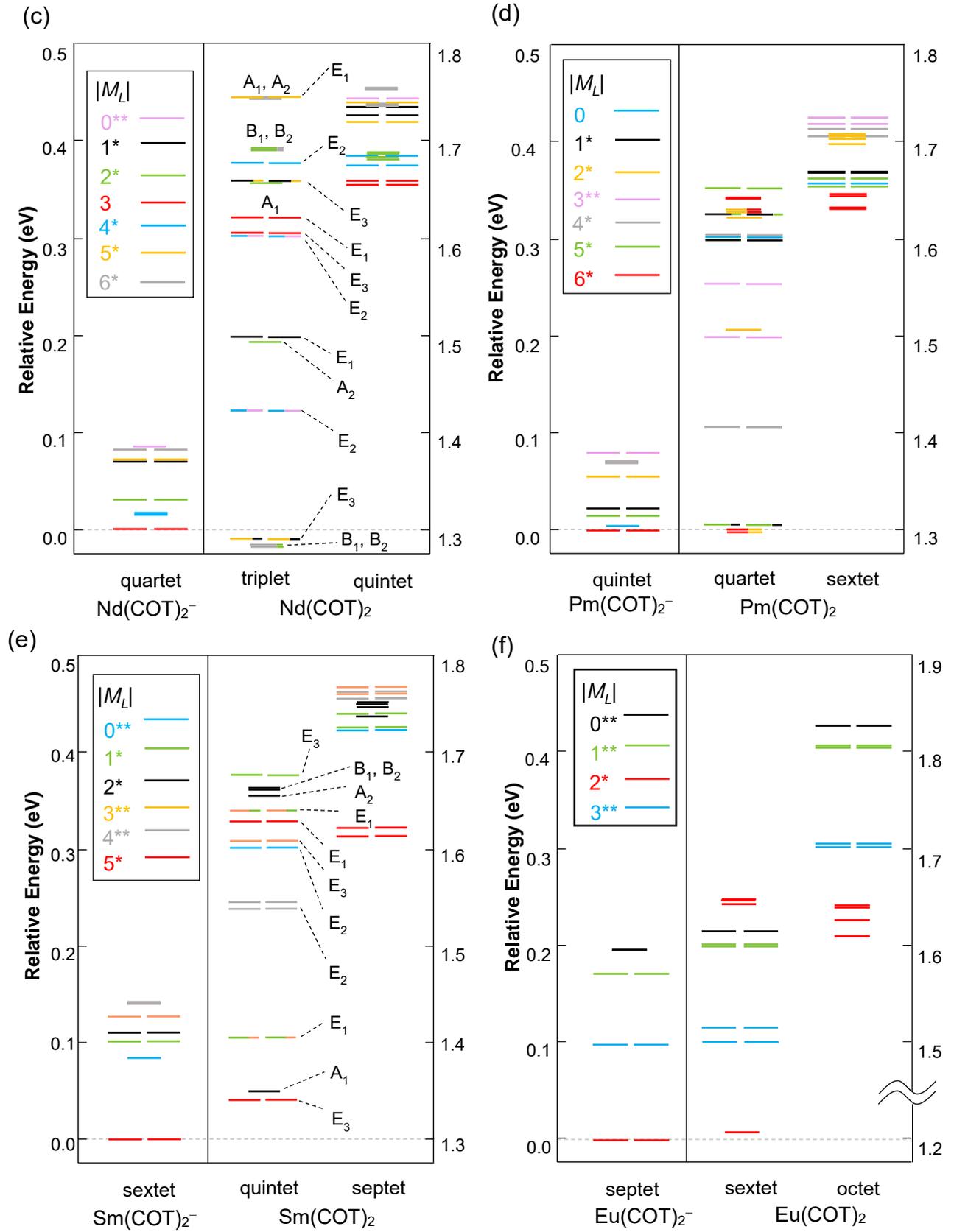


図 5-1 (続き). MCQDPT2 法による負イオン・中性状態のエネルギー準位図。(c) Nd 錯体 ( $4f^3$ )、(d) Pm 錯体 ( $4f^4$ )、(e) Sm 錯体 ( $4f^5$ )、(f) Eu 錯体 ( $4f^6$ ) を示す。

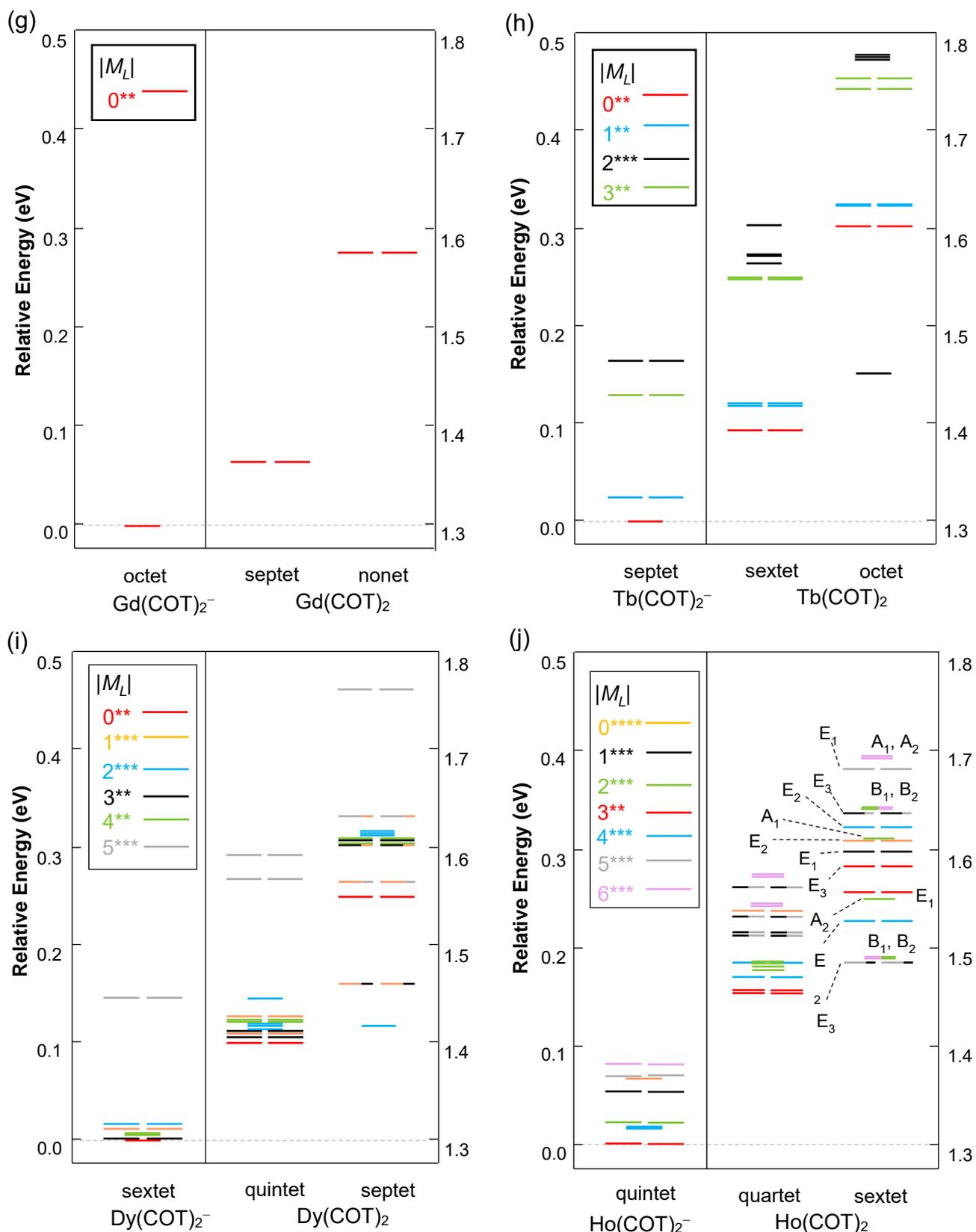


図 5-1 (続き). MCQDPT2 法による負イオン・中性状態のエネルギー準位図。(g) Gd 錯体 ( $4f^7$ )、(h) Tb 錯体 ( $4f^8$ )、(i) Dy 錯体 ( $4f^9$ )、(j) Ho 錯体 ( $4f^{10}$ ) を示す。

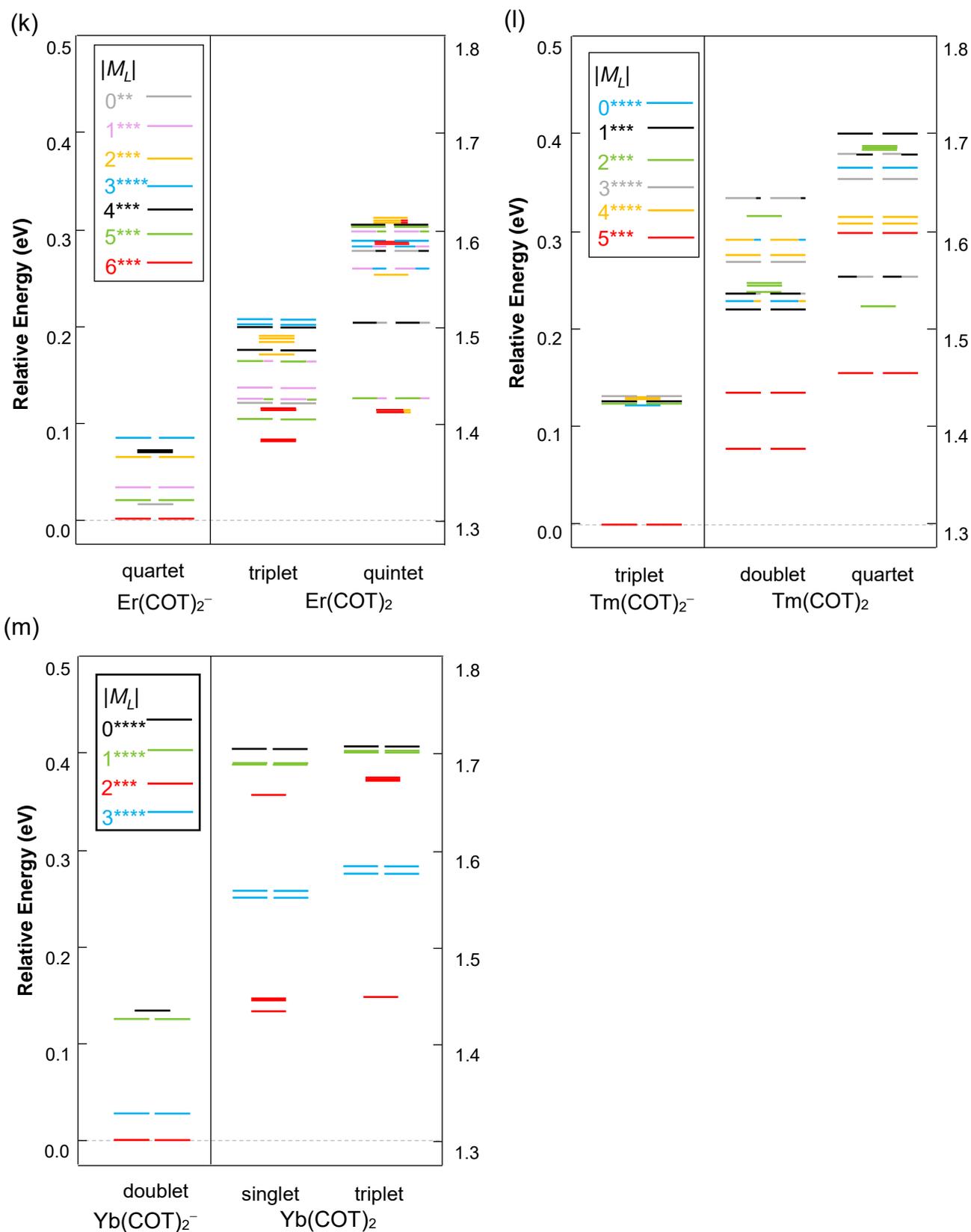


図 5-1 (続き). MCQDPT2 法による負イオン・中性状態のエネルギー準位図。(k) Er 錯体 (4f<sup>11</sup>)、(l) Tm 錯体 (4f<sup>12</sup>)、(m) Yb 錯体 (4f<sup>13</sup>) を示す。

### 5. 3 負イオン $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ のエネルギー準位

負イオン状態では単純に、 $\text{Ln}^{3+}$ の基底  $LS$  項 (表 1-2) が  $M_L$  値に従った配位子場分裂を起こす。 $M_L$  と  $D_8$  点群の既約表現の関係は表 1-5 で与えられる[1]。  $D_{8h}$  対称ではこれらの既約表現に反転対称に関する  $g-u$  ラベルを追加するが、単純化のため、以下では  $D_8$  点群の既約表現を用いる。開殻軌道は  $e_{2u}$  と  $l=3$  の  $4f$  共に  $u$  対称であるから、全波動関数は開殻電子数が偶数ならば  $g$  対称、奇数ならば  $u$  対称となる。

表 1-5 より  $\text{Ce}$  ( $4f^1$ ) ,  $\text{Eu}$  ( $4f^6$ ) ,  $\text{Tb}$  ( $4f^8$ ) ,  $\text{Yb}$  ( $4f^{13}$ ) の負イオン錯体では、 $\text{Ln}^{3+}$  の  $L=3$  の状態が  $M_L=0$  ( $A_1$  または  $A_2$ )、 $|M_L|=1$  ( $E_1$ )、 $|M_L|=2$  ( $E_2$ )、 $|M_L|=3$  ( $E_3$ ) の 4 準位に分裂する。 $L=5$  の  $\text{Pr}$  ( $4f^2$ ) ,  $\text{Sm}$  ( $4f^5$ ) ,  $\text{Dy}$  ( $4f^9$ ) ,  $\text{Tm}$  ( $4f^{12}$ ) 錯体では、 $|M_L|=0, 1, 2, 3, 4, 5$  に対応する 6 つの準位に分裂し、 $|M_L|=0, 4$  の非縮重状態が 3 つ、その他の二重縮重状態が 4 つある。 $L=6$  の  $\text{Nd}$  ( $4f^3$ ) ,  $\text{Pm}$  ( $4f^4$ ) ,  $\text{Ho}$  ( $4f^{10}$ ) ,  $\text{Er}$  ( $4f^{11}$ ) 錯体では、 $|M_L|=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  に対応する 7 つの準位に分裂し、 $|M_L|=0, 4$  の非縮重状態が 3 つ、その他の二重縮重状態が 5 つである。いずれの錯体でも、配位子によるエネルギー分裂の大きさは MCQDPT2 レベルで  $0.08\sim 0.20$  eV 程度と、遷移金属錯体の配位子場分裂に比べ 1~2 オーダー小さい。

各  $M_L$  固有状態の  $4f$  電子配置は、中性状態の  $4f$ -配位子間相互作用を考える上で重要である。この対応関係は  $L=3$  の  $\text{Ln}^{3+}$  イオンの錯体 ( $\text{Ce}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Yb}$ ) では明確で、 $4f^1$  系の  $\text{Ce}$  錯体では、被占有  $4f$  軌道の  $|m_l|$  値がそのまま  $|M_L|$  の値になる。 $4f^8$  系の  $\text{Tb}$  では半閉殻  $4f^7$  に加わる 8 つ目の電子の  $|m_l|$  値が対応する。 $4f^6$  系の  $\text{Eu}$ ,  $4f^{13}$  系の  $\text{Yb}$  ではそれぞれ半閉殻、閉殻を基準とした空孔の  $|m_l|$  値である。一方、 $L=3$  以外の  $\text{Ln}^{3+}$  錯体で  $4f$  電子配置と  $|M_L|$  値の対応関係を即座に判断することは難しい。 $L=5, 6$  の  $\text{Ln}^{3+}$  イオンと負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の  $M_L$  固有状態における  $4f$  電子配置を、表 5-1 と表 5-2 に示した。これらの表で、イオンの電子配置は昇降演算子を用いて計算し、負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の電子配置は MCQDPT2 法により計算した結果を表す。 $4f$  電子配置は  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  では被占有  $4f$  軌道の  $m_l$  値を用いて表し、例えば (3,2) は  $m_l=3, 2$  の  $4f$  軌道が一つずつ占有されることを示す。なお  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  については簡略化のため、半閉殻  $4f^7$  部分、すなわち  $m_l=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$  部分の配置を除いて示した。また  $\text{Pm}$ ,  $\text{Sm}$  では半閉殻  $4f^7$  を、 $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$  では閉殻

4f<sup>14</sup>を基準とした際の空孔の配置を示した。すなわち、(3,2)を例にとると、Smでは他の  $m_l = 1, 0, -1, -2, -3$  の4f軌道に一電子ずつ収容した状態を示し、Tmでは  $m_l = 1, 0, -1, -2, -3$  の4f軌道に2電子ずつ、 $m_l = 3, 2$  の4f軌道に一電子ずつ収容した状態を示す。表5-1, 表5-2は  $M_L$ が正の状態を示したが、 $M_L$ が負の状態では各配置の重みはそのまま、被占有4f軌道の  $m_l$  値の符号を反転させればよい。

表5-1, 表5-2から、 $M_L$ の絶対値が最大値  $L$  または  $L-1$  に等しい状態は1つの配置で表されるが、その他の状態では2つ以上の電子配置が混合する。また、昇降演算子を用いて計算した  $\text{Ln}^{3+}$  の配置の割合は、実際にMCQDPT2法で計算した負イオン錯体の各配置の割合と非常によく一致する。他方、遷移金属の場合によく見られるように、強い配位子場の下では、錯体中の金属の電子配置は自由イオンの電子配置から顕著に変化する。したがって、表5-1, 表5-2で見られる特徴は、内殻4f軌道の受ける配位子場効果が十分小さいことを示す。

表5-1.  $L = 5$  のイオン・負イオン錯体の  $M_L$  固有状態に対する各4f電子配置の重み (%)。  $\text{Ln}^{3+}$  イオンは昇降演算子法により、負イオン錯体はMCQDPT2法により計算した。各電子配置は被占有、あるいは空孔を持つ4f軌道の  $m_l$  値により記述している。

$M_L$	5		4		3		2		1			0		
	(3,2)	(3,1)	(3,0)	(2,1)	(2,0)	(3,-1)	(2,-1)	(1,0)	(3,-2)	(1,-1)	(2,-2)	(3,-3)		
$\text{Ln}^{3+}$ イオン	100	100	66.6	33.3	66.6	33.3	64.3	23.8	11.9	59.5	38.1	2.4		
Pr 錯体	100	100	73.1	26.8	62.7	36.8	62.4	28.9	8.6	70.4	28.4	1.0		
Sm 錯体	100	100	60.8	37.7	68.5	30.8	63.7	19.5	15.3	48.9	46.7	4.1		
Dy 錯体	100	100	68.0	31.5	66.3	32.8	64.5	26.4	8.4	65.1	33.3	1.1		
Tm 錯体	100	100	65.4	34.1	66.4	33.4	64.4	21.1	14.3	53.2	43.2	3.5		

表 5-2.  $L=6$  のイオン・負イオン錯体の  $M_L$  固有状態に対する各 4f 電子配置の重み (%)。

$M_L$	6	5	4		3		
4f 配置 ( $m_l$ )	(3,2,1)	(3,2,0)	(3,2,-1)	(3,1,0)	(3,1,-1)	(3,2,-2)	(2,1,0)
Ln <sup>3+</sup> イオン	100	100	54.5	45.5	72.7	18.2	9.1
Nd 錯体	100	100	52.0	47.8	75.9	15.3	7.9
Pm 錯体	100	100	56.4	43.0	69.3	20.7	9.3
Ho 錯体	100	100	52.5	46.3	74.0	16.7	8.4
Er 錯体	100	100	55.4	44.0	71.0	19.4	8.9

$M_L$	2				1			
4f 配置 ( $m_l$ )	(3,1,-2)	(2,1,-1)	(3,0,-1)	(3,2,-3)	(3,0,-2)	(2,1,-2)	(2,0,-1)	(3,1,-3)
Ln <sup>3+</sup> イオン	45.5	27.3	24.2	3.0	37.9	27.3	22.7	12.1
Nd 錯体	44.2	26.5	26.5	2.5	38.7	25.8	23.1	12.2
Pm 錯体	45.7	27.2	22.6	3.3	37.2	28.1	22.1	11.9
Ho 錯体	44.3	27.3	25.2	2.6	38.0	26.7	22.0	12.0
Er 錯体	45.3	26.9	23.4	3.2	37.7	27.4	21.8	12.2

$M_L$	0			
4f 配置 ( $m_l$ )	(2,0,-2)	(2,1,-3) (3,-1,-2)	(3,0,-3)	(1,0,-1)
Ln <sup>3+</sup> イオン	55.4	21.6	17.5	5.4
Nd 錯体	53.6	21.7	18.2	5.8
Pm 錯体	56.4	20.8	16.8	5.0
Ho 錯体	53.6	21.6	18.2	5.8
Er 錯体	53.6	21.1	17.5	5.1

## 5. 4 中性 Ln(COT)<sub>2</sub> のエネルギー準位

### 5. 4. 1 エネルギー分裂の計算結果

負イオン状態のエネルギー分裂に対し、中性状態の分裂は非常に複雑である。しかし、例えば Ce 錯体の準位図 (図 5-1(a)) では、負イオン状態と中性状態と分裂はよく対応する。

4f-配位子間の相互作用を無視するゼロ次近似では、負イオン・中性状態の 4f 部分を共通の ( $L, M_L$ ) 固有状態によって記述できる。この時、4f-配位子間の弱い結合により、中性状態の全軌道角運動量の  $z$  軸成分が  $M_L-2$  または  $M_L+2$  の 2 つの状態が生じる。これらの分裂様式は負イオン状態と同様、群論を用いて理解される。

1.3.3 節で説明したように、中性状態は Ln 部分の既約表現と、電子配置  $\pi_{e2u}^3$  の COT 部分の既約表現の直積に従い分裂する。表 1-6 より、例えば Ce 錯体の一重項・三重項の各中性状態では 4f 部分の  $M_L=0$  の状態から二重縮重した既約表現  $E_2$  の準位が 1 つ、 $|M_L|=1, 3$  の状態から二重縮重した既約表現  $E_1 \cdot E_3$  の準位が 1 つずつ、 $|M_L|=2$  の状態から非縮重の既約表現  $A_1, A_2, B_1, B_2$  の準位が 1 つずつ生じる。中性状態では、4f 部分の  $|M_L|$  値は異なるが全体の既約表現が等しい状態間の混合が生じる。図 5-1(a) 中性 Ce 錯体では各準位の既約表現を示している。2 つの  $E_1$  状態では  $|M_L|=1, 3$  に対応する 4f 電子配置がおよそ 4:1 の割合で混合しており、他の Ln 中性錯体についてもいくつかの準位でこのような混合が見られる。

4f-配位子間相互作用を無視すると、 $(COT^{2-})_2$  と  $(COT^{1.5-})_2$  による配位子場の差は表れないため、中性状態の分裂様式は負イオンと同様になる。実際、Ce から Eu 錯体までの高スピン中性状態の分裂と負イオンの分裂はよく似ている。一方これらの低スピン中性状態では、負イオンの分裂様式に対し、いくつかの準位で顕著な安定化が見られる。例えば中性 Ce 錯体 (図 5-1(a)) の一重項状態では 1.7~1.9 eV の相対エネルギー領域にある準位が三重項状態とほぼ縮重し、これらの分裂様式は負イオンの分裂様式とよく対応するが、 $|M_L|=2$  の 4 状態のうち、1 つが他の 3 つの 1.16 eV 低エネルギー側にある。Pr 錯体 (図 5-1(b)) の中性二重項状態では 1.1~1.55 eV の 4 つの準位が、負イオン状態・中性四重項状態の分裂様式から大きく外れる。Nd 錯体 (図 5-1(c)) の中性三重項状態は 1.25~1.6 eV 近辺の準位が、負イオン状態・中性五重項状態の分裂様式から外れる。Pm,

Sm (図 5-1(d), (e)) の中性低スピン状態は負イオン状態や中性高スピン状態と対応を見出すのが難しく、分裂様式は大きく異なっている。これらの低スピン状態は明らかに、負イオンと異なる配位子場効果を受けている。

Dolg らは MCSCF 法により、中性  $\text{Ce}(\text{COT})_2$  ( $4f^1$ ) の電子基底状態が  $|M_L| = 2$  の  ${}^1E_{2u}$  状態であり、この状態が対応する  ${}^3E_{2u}$  状態に比べて大きく安定化していることを初めて示した[2]。これは主配置  $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^3$  と副配置  $(4f_{e2u})^0(\pi_{e2u})^4$  間の配置間相互作用による。Dolg らは Nd ( $4f^3$ ) や Tb ( $4f^8$ ) 錯体の低スピン電子基底状態でも同様の配置混合が見られることを示しており[3]、その他の Ln 錯体についても同様の機構は働くと予想される。そこで、中性状態の分裂様式に対するこの配置混合の影響を分析した。

#### 5. 4. 2 4f—配位子間相互作用

中性状態の  $\text{Ln}^{3+}$  型配置  $(4f)^n(\pi_{e2u})^3$  と  $\text{Ln}^{4+}$  型配置  $(4f)^{n-1}(\pi_{e2u})^4$  は同一のスピンと既約表現をもつ場合のみ相互作用し、これら 2 つの配置は既約表現  $e_{2u}$  の  $4f_{e2u}$  軌道から  $\pi_{e2u}$  軌道への一電子励起で結び付けられる。したがって占有される 4f 軌道の既約表現によっては、この配置混合は起こらない。以下では中性状態の配置混合について、 $4f_{e2u}$  軌道の占有数ごとに場合分けして議論する。

始めに  $4f_{e2u}$  軌道と  $\pi_{e2u}$  軌道の電子配置に注目し、この  $e_{2u}$  対称部分の多電子関数の既約表現を  $\Gamma_{e2u}$  と表す。二重縮重しているこれらの軌道の各成分を、角度部分が  $\cos 2\phi, \sin 2\phi$  の実数軌道を用いて区別する。本節の残りの部分では、 $4f_{e2u}$  電子と  $\pi_{e2u}$  電子のスピンが平行に結合した状態を低スピン状態、逆平行に結合した状態を高スピン状態と表す。

##### (i) $4f_{e2u}$ 軌道の占有数が 1 の場合

$\text{Ce}(\text{COT})_2$  についてみたように、 $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^3$  配置から  $\Gamma_{e2u} = A_1, A_2, B_1, B_2$  の 4 つの中性状態が生じる。これらは低スピン状態では一重項、高スピン状態では三重項である。一方  $\text{Ln}^{4+}$  型配置  $(4f_{e2u})^0(\pi_{e2u})^4$  の既約表現は一意的に  ${}^1A_1$  と決定されるため、一重項の  $A_1$  状態のみ配置混合により安定化する。Pauli の排他律により  $(4f_{e2u})^0(\pi_{e2u})^4$  配置の  ${}^3A_1$  状態は許容されないため、三重項の  $A_1$

状態は  $A_1$  と  $Ln^{4+}$  型配置と混合せず、安定化しない。

したがって低スピンの状態が一つだけ安定化し、その他は低スピン・高スピンの準位がほぼ縮重する。この分裂の様子は図 5-2 となる。

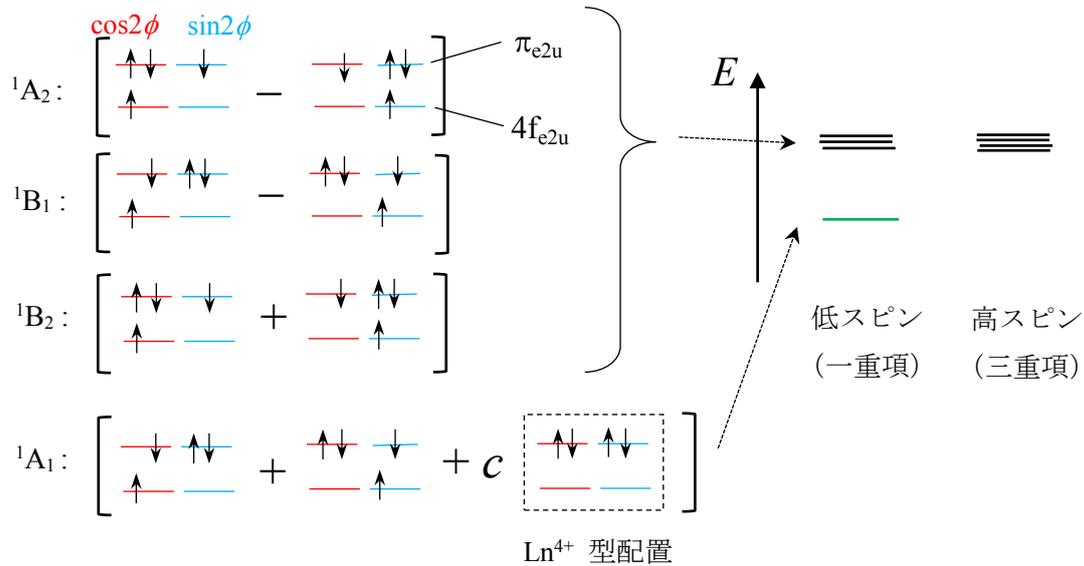


図 5-2.  $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 1 の中性状態のエネルギー分裂。電子配置に関しては、既約表現  $e_{2u}$  の軌道の  $\cos 2\phi$  成分を赤、 $\sin 2\phi$  成分を青で示し、上向き・下向きの矢印はそれぞれ  $\alpha$  スピン、 $\beta$  スピンの電子を表す。低スピンの  $^1A_1$  状態では  $Ln^{4+}$  型配置が係数  $c$  で混合する。

### (ii) $4f_{e2u}$ 軌道の占有数が 2 の場合

$(4f_{e2u})^2(\pi_{e2u})^2$  配置からは二重項の低スピン状態と四重項の高スピン状態が生じる。二重項状態は  $(4f_{e2u})^2$  の電子が平行スピン、または反平行スピンの結合する 2 種類があり、このうち  $Ln^{3+}$  の基底  $LS$  項に含まれる二重項は平行スピンの結合状態のみである。

Hund の規則にしたがって 2 つの  $4f_{e2u}$  軌道に平行スピンの電子を一つずつ収容すると、表 1.2 の  $E_2 \times E_2$  の反対称表現により、 $(4f_{e2u})^2$  部分は  $^3A_2$  となる。これにさらに  $(\pi_{e2u})^3$  の  $^2E_2$  を結合させると、低スピン状態は二重項、高スピン状態は四重項となり、また空間部分の既約表現は一意的に  $\Gamma_{e2u} = E_2$  と決定される。 $Ln^{4+}$  型  $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^4$  配置の既約表現は  $^2E_2$  であるから、この場合は全ての低スピン状態が安定化し、図 5-3 の分裂様式を得る。

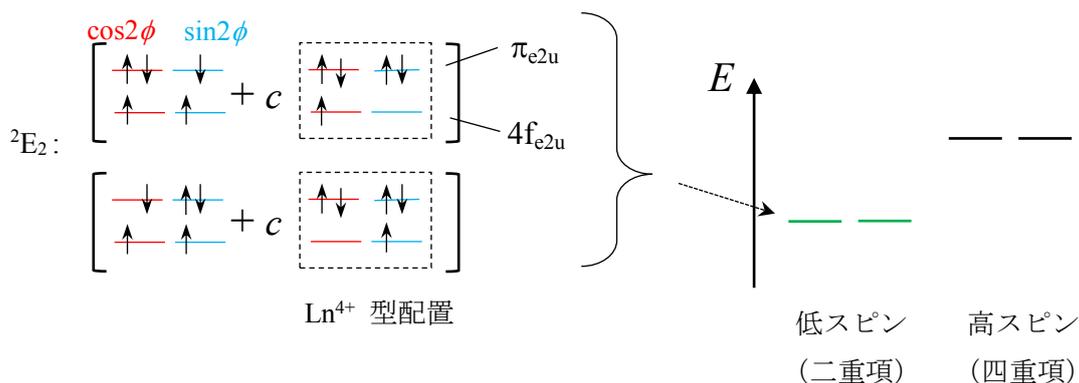


図 5-3.  $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 2 の中性状態のエネルギー分裂。低スピンの  ${}^2E_2$  状態では  $Ln^{4+}$  型配置が混合する。

### (iii) $4f_{e2u}$ 軌道の占有数が 3 の場合

$4f_{e2u}$  軌道の占有数が 3 以上になると、高スピン状態でも配置混合が起こる。 $(4f_{e2u})^3(\pi_{e2u})^3$  配置の既約表現は  $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^3$  配置と同様、 $\Gamma_{e2u} = A_1, A_2, B_1, B_2$  であり、これら 4 つの状態が生じる。この時  $Ln^{4+}$  型の  $(4f_{e2u})^2(\pi_{e2u})^4$  配置は、波動関数の反対称性より、 $(4f_{e2u})^2$  が一重項ならばその空間関数は対称積表現、三重項ならばその空間関数は反対称積表現の条件が課される。これにより、許容される  $Ln^{4+}$  型配置は  ${}^1A_1, {}^1B_1, {}^1B_2, {}^3A_2$  状態となる（詳細は 1.4.1 節を参照）。したがって低スピン状態では 3 つ、高スピン状態では 1 つの準位が配置混合により安定化する。この分裂様式を図 5-4 に示す。

### (iv) $4f_{e2u}$ 軌道の占有数が 0 または 4 の場合

スピン状態は  $(\pi_{e2u})^3$  により、二重項となる。 $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 0 の二重項状態では、 $\pi_{e2u}$  軌道の空孔と相互作用する  $4f$  電子が存在しないため、配置混合による安定化は起こらない。一方占有数が 4 の二重項状態では、配置混合は許容される。

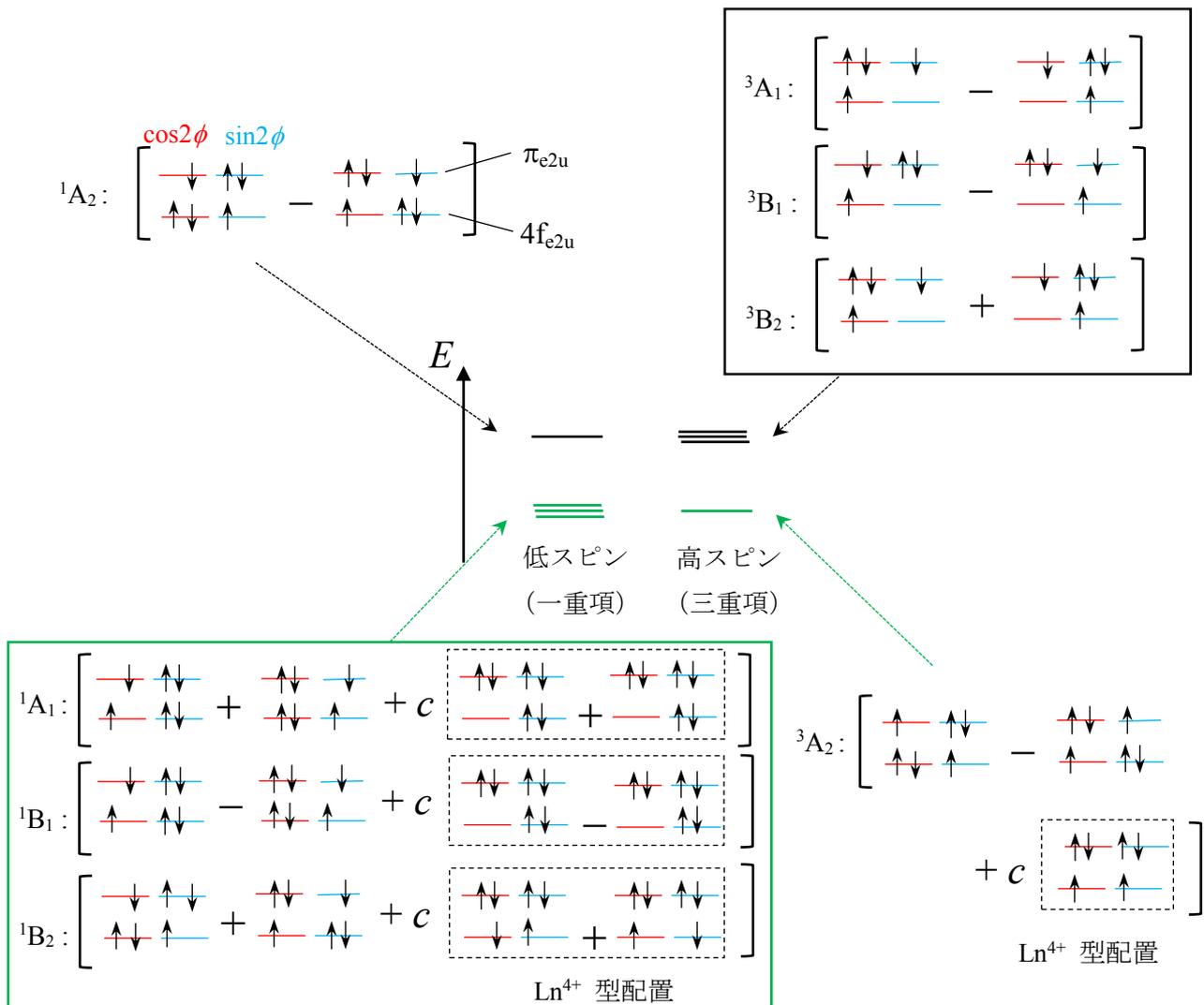


図 5-4.  $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 3 の中性状態のエネルギー分裂。低スピンの  ${}^1A_1, {}^1B_1, {}^1B_2$  状態、高スピンの  ${}^3A_2$  状態で  $Ln^{4+}$  型配置が混合する。

### 5. 4. 3 エネルギーの分裂様式と開殻電子の軌道角運動量の再結合

5.4.2 節の議論では既約表現  $a_{2u}, e_{1u}, e_{3u}$  の  $4f$  軌道の占有状態について何も述べていない。実際は  $4f_{e2u}$  電子とその他の  $4f$  電子の軌道角運動量間に強い結合が生じているため、全エネルギーの分裂様式は  $4f_{e2u}$  電子・その他の  $4f$  電子と COT の  $\pi_{e2u}$  電子の 3 つの結合に依存する。  $4f_{a2u}, 4f_{e1u}, 4f_{e3u}$  部分の電子状態の既約表現が  $A_1$  または  $A_2$  の場合のみ、その軌道角運動量はゼロとなり、 $e_{2u}$  部分との結合を考えなくてよい。本節では開殻電子間の再結合を説明するが、 $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 1 の

場合は低スピン状態の一部が安定化すること、占有数 2 の場合は全ての低スピン状態が安定化すること、占有数 3 の場合では一部の高スピン状態も安定化することは 4f 電子間の結合を取り入れても同様である。

開殻部分の波動関数を  $4f_{\text{else}} (= 4f_{a2u} + 4f_{e1u} + 4f_{e3u})$ ,  $4f_{e2u}$ ,  $\pi_{e2u}$  の 3 つの空間に分けて考え、それぞれの空間関数を  $\Phi_{\text{else}} (\Gamma_{\text{else}})$ ,  $\Phi_{4f_{e2u}} (\Gamma_{4f_{e2u}})$ ,  $\Psi_{\pi_{e2u}} (\Gamma_{\pi_{e2u}})$  と表す。これらは一般には多電子関数であり、 $\Gamma_{\text{else}}$ ,  $\Gamma_{4f_{e2u}}$ ,  $\Gamma_{\pi_{e2u}}$  はその既約表現を表す。空間的に近接した 4f 殻内での電子間相互作用は 4f-配位子間の相互作用に比べて遥かに強いため、全波動関数は 4f 電子が結合した  $\Phi_{\text{else}} \cdot \Phi_{4f_{e2u}}$  がさらに  $\pi$  電子と結合し

$$(\Phi_{\text{else}} \Phi_{4f_{e2u}}) \cdot \Psi_{\pi_{e2u}} \quad (4f \text{ 結合様式と定義}) \quad (5.4.1)$$

と模式的に表現される結合様式を取る。しかし、配置混合の説明が簡便な図 5-2~図 5-4 の描像を利用するため、まず

$$\Phi_{\text{else}} \cdot (\Phi_{4f_{e2u}} \Psi_{\pi_{e2u}}) \quad (e_{2u} \text{ 結合様式と定義}) \quad (5.4.2)$$

として全波動関数を表現し、その後 (5.4.1) 式の結合様式に変換してエネルギー分裂を決定する。1.4.4 節で述べた通り、3 つの既約表現の結合を異なる結合様式で表す (5.4.1) 式と (5.4.2) 式はユニタリー変換の関係にあり、これらの再結合係数を考えることになる[4]。全波動関数の既約表現は (5.4.1) 式の 4f 結合様式では

$$\Gamma_{\text{total}} = (\Gamma_{\text{else}} \times \Gamma_{4f_{e2u}})^{\Gamma_{4f}} \times \Gamma_{\pi_{e2u}} \quad (5.4.3)$$

(5.4.2) 式の  $e_{2u}$  結合様式では

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{else}} \times (\Gamma_{4f_{e2u}} \times \Gamma_{\pi_{e2u}})^{\Gamma_{e2u}} \quad (5.4.4)$$

より与えられる。 $\Gamma_{e2u}$  は直積  $\Gamma_{4f_{e2u}} \times \Gamma_{\pi_{e2u}}$  の結果の既約表現を表し、前節から引き続き、 $e_{2u}$  対称部分の多電子関数  $\Phi_{4f_{e2u}} \Psi_{\pi_{e2u}}$  の既約表現を表す。 $\Gamma_{4f}$  は直積  $\Gamma_{\text{else}} \times \Gamma_{4f_{e2u}}$  の結果の既約表現を表し、4f 部分の多電子関数  $\Phi_{\text{else}} \Phi_{4f_{e2u}}$  の既約表現を表す。

以降では空間関数  $\Phi_{\text{else}}$ ,  $\Phi_{4f_{e2u}}$ ,  $\Psi_{\pi_{e2u}}$  の代わりに、波動関数の方位角  $\phi$  に依存する関数  $\cos(m_i\phi)$ ,  $\sin(m_i\phi)$  を用いる。また  $4f_{\text{else}}$ ,  $4f_{e2u}$ ,  $\pi_{e2u}$  部分の方位角成分をそれぞれ  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  と表す。また全波動

関数、 $4f_{\text{else}}$  部分の波動関数の角運動量の  $z$  軸成分を  $M_{L,\text{total}}$ ,  $M_{L,\text{else}}$  とおく。 $e_{2u}$  部分の角運動量の  $z$  軸成分は  $M_{L,e_{2u}}$  と示す。この時、 $4f$  部分の  $M_L$  は  $M_L = M_{L,\text{else}} + M_{L,e_{2u}}$  から与えられる。

(1)  $(4f_{e_{2u}})^1(\pi_{e_{2u}})^3$  配置

始めに  $4f_{e_{2u}}$  部分と  $\pi_{e_{2u}}$  部分を結合すると、 $\phi$  成分の状態は以下の4つのいずれかになる。

$$\cos(2\phi_2 - 2\phi_3) \cdots M_{L,e_{2u}} \text{ 成分 } 0, \text{ 既約表現 } A_1$$

$$\sin(2\phi_2 - 2\phi_3) \cdots M_{L,e_{2u}} \text{ 成分 } 0, \text{ 既約表現 } A_2$$

$$\cos(2\phi_2 + 2\phi_3) \cdots M_{L,e_{2u}} \text{ 成分 } \pm 4, \text{ 既約表現 } B_1$$

$$\sin(2\phi_2 + 2\phi_3) \cdots M_{L,e_{2u}} \text{ 成分 } \pm 4, \text{ 既約表現 } B_2$$

$\cos$  関数、 $\sin$  関数と既約表現の関係性は、 $D_8$  点群の  $z$  軸周りの回転操作に対する変換性から決定される。上の結果より、 $A_1, A_2$  対称の  $(4f_{e_{2u}})^1(\pi_{e_{2u}})^3$  配置では  $M_{L,\text{total}} = M_{L,\text{else}}$  となる一方、 $B_1, B_2$  対称の  $(4f_{e_{2u}})^1(\pi_{e_{2u}})^3$  配置では  $M_{L,\text{total}} = M_{L,\text{else}} \pm 4$  となる。

$\Gamma_{\text{else}} = A_1, A_2$  の場合は  $M_{L,\text{else}} = 0$  より、 $M_{L,\text{total}}$  は  $e_{2u}$  部分の  $M_L$  成分  $M_{L,e_{2u}}$  に等しい。したがって、全エネルギーは  $4f_{a_{2u}}, 4f_{e_{1u}}, 4f_{e_{3u}}$  軌道の配置を無視した場合と同様の分裂様式を示す。

$M_{L,\text{else}}$  が 0 でない場合について、Pr 錯体の  $|M_L| = 5$  ( $(4f_{e_{2u}})^1(4f_{e_{3u}})^1$  配置で  $\Gamma_{\text{else}} = E_3, M_{L,\text{else}} = 3$ ) の状態を例にとる。対応する中性状態の既約表現は、 $4f$  結合様式では (5.4.3) 式から

$$(E_3 \times E_2)^{E_3} \times E_2 = E_1 \quad (M_{L,\text{total}} = 5 + 2 = 7) \quad (5.4.5a)$$

$$(E_3 \times E_2)^{E_3} \times E_2 = E_3 \quad (M_{L,\text{total}} = 5 - 2 = 3) \quad (5.4.5b)$$

$(E_3 \times E_2)^{E_3}$  は  $4f_{\text{else}} = (4f_{e_{3u}})^1$  と  $(4f_{e_{2u}})^1$  の結合より  $|M_L| = 5$  の  $E_3$  状態を取ることを示す。(5.4.5a)式は  $4f, \pi_{e_{2u}}$  電子間の角運動量が同方向を向いて結合した状態を、(5.4.5b)式は逆方向を向いて結合した状態を表す。一方  $e_{2u}$  結合様式では (5.4.4) 式から

$$E_3 \times (E_2 \times E_2)^{B_1, B_2} = E_1 \quad (M_{L,\text{total}} = 3 + 4 = 7) \quad (5.4.6a)$$

$$E_3 \times (E_2 \times E_2)^{A_1, A_2} = E_3 \quad (M_{L,\text{total}} = 3 + 0 = 3) \quad (5.4.6b)$$

となる。

続いて  $4f$  結合様式 (5.4.5b) の波動関数と  $e_{2u}$  結合様式 (5.4.6b) の関係を考える。(5.4.5b) の  $\cos$  成

分は三角関数の公式より、

$$\begin{aligned} ((E_3 \times E_2)^{E_3} \times E_2)^{E_3_c} &= (E_3 \times E_2)^{E_3_c} \times E_{2c} - (E_3 \times E_2)^{E_3_s} \times E_{2s} \\ &= \cos(3\phi_1 + 2\phi_2) \cos 2\phi_3 + \sin(3\phi_1 + 2\phi_2) \sin 2\phi_3 \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

となる。これらは (5.4.6b) の  $\cos$  成分である以下の 2 式の和に等しい。

$$(E_3 \times (E_2 \times E_2)^{A_1})^{E_3_c} = \cos 3\phi_1 \times \cos(2\phi_2 - 2\phi_3) \quad (5.4.8)$$

$$(E_3 \times (E_2 \times E_2)^{A_2})^{E_3_c} = -\sin 3\phi_1 \times \sin(2\phi_2 - 2\phi_3) \quad (5.4.9)$$

$\sin$  成分も結果は同じである。

つまり、4f 結合様式における  $|M_L| = 5$  の  $E_3$  状態の波動関数は、 $e_{2u}$  結合様式における  $\Gamma_{e_{2u}} = A_1$  の成分と  $\Gamma_{e_{2u}} = A_2$  の成分の混合した状態となり、全エネルギーはこれらの状態の平均エネルギーに相当する。低スピンの中性状態では図 5-2 より、 $\Gamma_{e_{2u}} = A_1$  成分のみ配置混合を示すため、 $A_1, A_2$  成分の平均化により配置混合の安定化エネルギーは半減する。同様にして、4f 結合様式における  $|M_L| = 5$  の  $E_1$  状態の波動関数は、 $e_{2u}$  結合様式における  $\Gamma_{e_{2u}} = B_1, B_2$  成分の混合状態であり、これは配置混合を示さない。したがって図 5-1(b) の中性二重項状態に関する  $|M_L| = 5$  の灰色の準位のうち、1.86 eV 付近のものが  $E_1$  状態、1.27 eV 付近のものが  $E_3$  状態となる。

$\Gamma_{\text{else}} = E_1, E_2, B_1, B_2$  でも  $\Gamma_{\text{else}} = E_3$  と同様の結果が得られる。これらのエネルギーの分裂様式を図 5-5(a) に示した。 $\Gamma_{\text{else}} = A_1, A_2$  の分裂様式 (図 5-2 と同様) と比較すると、 $\Gamma_{\text{else}} = E_1, E_2, E_3$  では  $\Gamma_{e_{2u}} = A_1, A_2$  の成分と  $B_1, B_2$  の成分がそれぞれ混合することで二重縮重の準位になり、さらにこれらの縮重は  $\Gamma_{\text{else}} = B_1, B_2$  では解ける。緑で示される配置混合を含む準位の安定化は  $\Gamma_{\text{else}} = A_1, A_2$  に比べ、その他の場合で減少する。

## (2) $(4f_{e_{2u}})^2(\pi_{e_{2u}})^3$ 配置

この場合は  $4f_{e_{2u}}$  部分の合成軌道角運動量がゼロであるから、2 つの結合様式は同一となる。この時、全体の波動関数は  $4f_{\text{else}}$  と  $\pi_{e_{2u}}$  の電子間の弱い結合によって決まる。これらの間の結合は  $4f_{e_{2u}} - \pi_{e_{2u}}$  間の相互作用に影響しないことから、配置混合の有無や強度は  $\Gamma_{\text{else}}$  に依存しないが、準位の分裂数は  $\Gamma_{e_{2u}} = E_2$  と  $\Gamma_{\text{else}}$  の既約表現の直積によって決まる。 $(4f_{e_{2u}})^2(\pi_{e_{2u}})^3$  配置の分裂様式を図

5-5(b) に示す。

(3)  $(4f_{e2u})^3(\pi_{e2u})^3$  配置

$\Gamma_{e2u} = A_1, A_2, B_1, B_2$  であるから、 $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^3$  配置と同様の議論ができる。すなわち  $\Gamma_{\text{else}} = A_1, A_2$  以外の場合、4f 結合様式の中性状態は

$$(\Gamma_{\text{else}} \times (E_2 \times E_2)^{A1})^{\Gamma_{\text{total}}}_c = \cos n\phi_1 \times \cos(2\phi_2 - 2\phi_3) \quad (5.4.10)$$

$$(\Gamma_{\text{else}} \times (E_2 \times E_2)^{A2})^{\Gamma_{\text{total}}}_c = -\sin n\phi_1 \times \sin(2\phi_2 - 2\phi_3) \quad (5.4.11)$$

の線形結合として与えられる  $M_{L,\text{total}} = M_{L,\text{else}} = n$  の状態、あるいは

$$(\Gamma_{\text{else}} \times (E_2 \times E_2)^{B1})^{\Gamma_{\text{total}}}_c = \cos n\phi_1 \times \cos(2\phi_2 + 2\phi_3) \quad (5.4.12)$$

$$(\Gamma_{\text{else}} \times (E_2 \times E_2)^{B2})^{\Gamma_{\text{total}}}_c = -\sin n\phi_1 \times \sin(2\phi_2 + 2\phi_3) \quad (5.4.13)$$

の線形結合として与えられる  $M_{L,\text{total}} = M_{L,\text{else}} + 4 = n + 4$  の状態となり、それぞれ  $\Gamma_{e2u} = A_1, A_2$  の成分と  $B_1, B_2$  の成分が混合する。このうち低スピン状態は  $\Gamma_{e2u} = A_1, B_1, B_2$  の成分が、高スピン状態は

$\Gamma_{e2u} = A_2$  の成分が配置混合を含む (図 5-4)。したがって図 5-5 (c) に示した通り、低スピン中性状態では  $\Gamma_{e2u} = A_1, A_2$  成分の混合状態と  $B_1, B_2$  成分の混合状態がどちらも安定化し、配置混合しない  $A_2$  成分を含む前者は後者に比べ、より高エネルギー側に現れる。一方高スピン中性状態では、配置混合する  $A_2$  成分を含む  $\Gamma_{e2u} = A_1, A_2$  成分の混合状態のみ安定化し、 $B_1, B_2$  成分の混合状態は配置混合を示さない。

図 5-1 にて、\* 記号の数は各状態の主配置 ( $L = 5, L = 6$  の  $\text{Ln}^{3+}$  錯体の  $|M_L|$  と 4f 電子配置の関係は表 5-1・表 5-2 を参照) における  $4f_{e2u}$  軌道の占有数を示す。すなわち、\* のない状態では占有数 0、\* が 1 個の状態では占有数 1、\* が 2 個の状態では占有数 2 などとなる。各準位の分裂はこの  $4f_{e2u}$  軌道の占有数と図 5-5 の分裂様式を照らし合わせて理解できる。

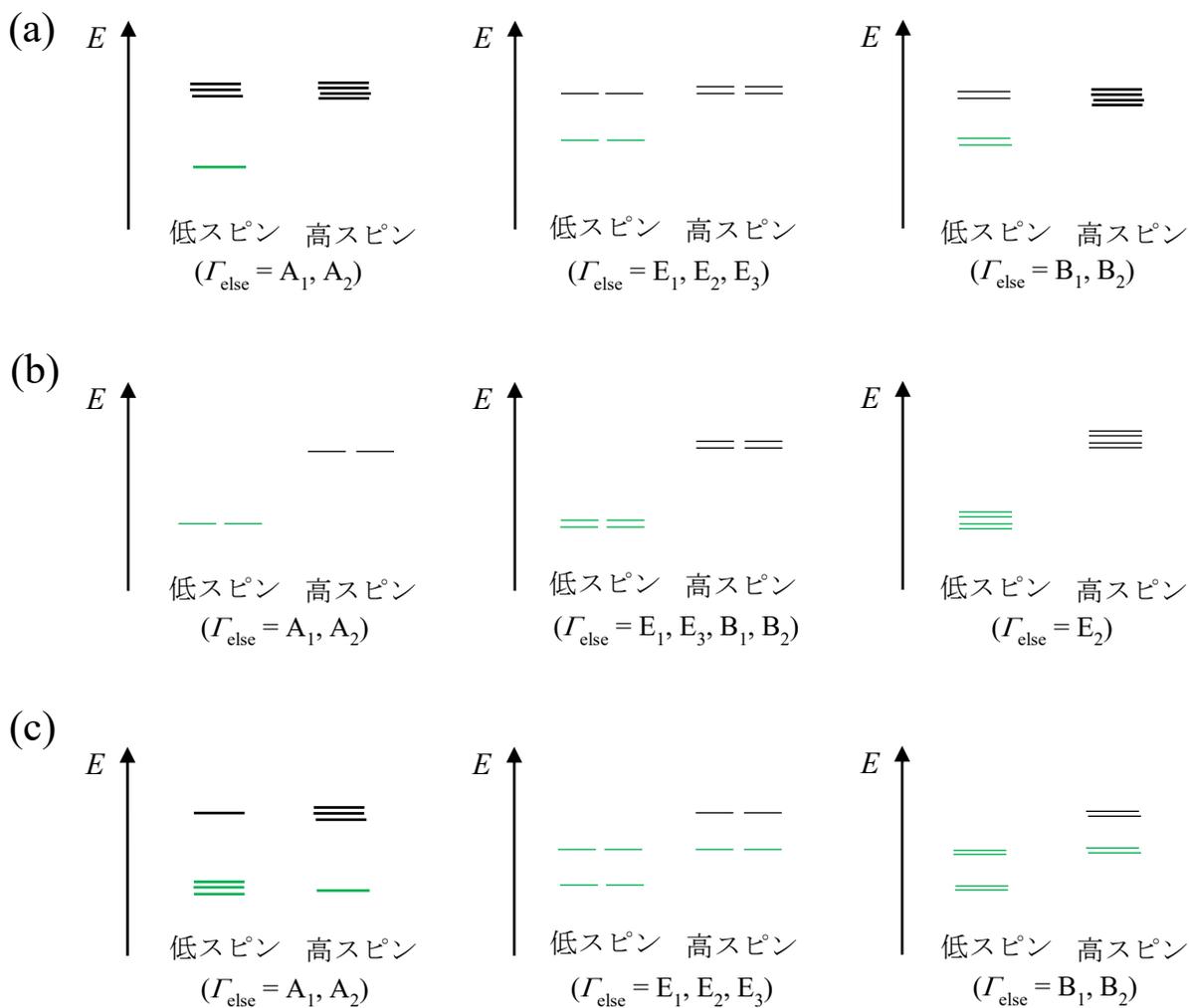


図 5-5. 4f 電子間の結合を考慮した場合の中性状態の分裂様式。(a)  $(4f_{e2u})^1(\pi_{e2u})^3$  配置、(b)  $(4f_{e2u})^2(\pi_{e2u})^3$  配置、(c)  $(4f_{e2u})^3(\pi_{e2u})^3$  配置について、 $4f_{a2u}$ ,  $4f_{e1u}$ ,  $4f_{e3u}$  部分の多電子波動関数の既約表現  $\Gamma_{\text{else}}$  より場合分けした。

## 5. 5 X ピークの分裂

### 5. 5. 1 ピーク分裂の計算値

5.4 で見たように、中性状態の分裂様式は複雑であるものの、光電子スペクトルの測定に関わるのはその一部である。(2.1.3) 式より、負イオン状態から中性状態への遷移振幅が一電子演算子の行列要素で表されることから、測定にかかる中性状態の 4f 部分の電子状態はゼロ次近似では負イオン状態のまま保存される。すなわち、負イオンの始状態と同じ  $|M_L|$  値の中性状態のみが終状態として観測される。

一方、0.08~0.20 eV の分裂幅をもつ負イオン状態は、各準位が Boltzmann 分布にしたがった割合で始状態に含まれる。実験環境を 300 K と仮定すると、Boltzmann 因子が 0.5 の電子励起状態は基底状態から 0.018 eV 高いエネルギーを持つ。したがって図 5-1 から、Dy を除くほとんどの Ln 錯体で、負イオンの電子基底状態とごく一部の励起状態のみを始状態として考慮すればよい。

以上より、十分大きな Boltzmann 因子を持つ負イオン状態を始状態とし、これらと同一の  $M_L$  固有状態の中性状態とのエネルギー差を X ピークの VDE と定義した。CASSCF 法と MCQDPT2 法により得られた VDE を図 5-6 に、ピーク分裂の値を表 5-3 に示した。

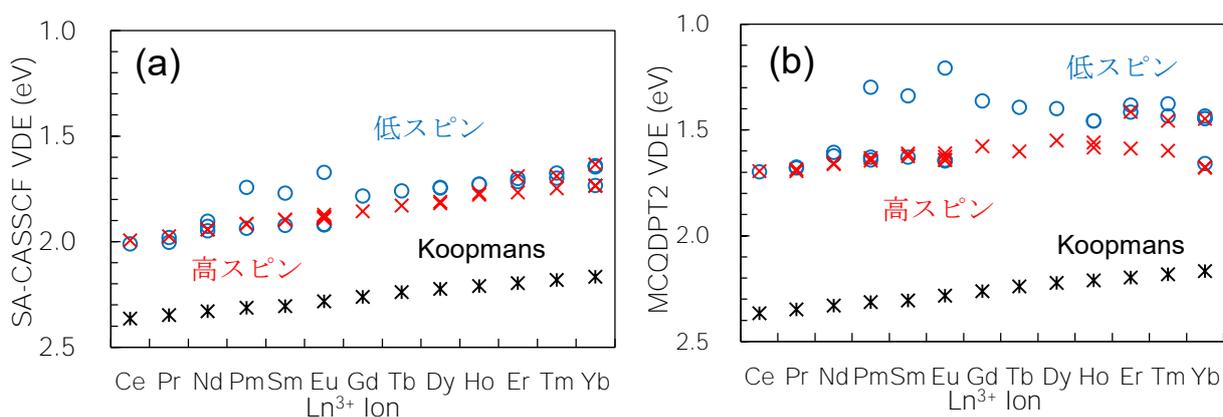


図 5-6. (a) CASSCF, (b) MCQDPT2 法による X ピークの垂直脱離エネルギー (VDE)。始状態は負イオンの電子基底状態とした。

表 5-3. X ピークの分裂の計算値。負イオンの電子基底状態、および Boltzmann 因子の大きい電子励起状態からの電子脱離に対応する X ピークの分裂値。

	$ M_L ^*$	BF**	分裂値 (eV)***		$ M_L ^*$	BF**	分裂値 (eV)***	
			計算値	実験値			計算値	実験値
Ce	0	1.00 (1.00)			Tb	0	1.00 (1.00)	0.209 (0.070) 0.18
Pr	4	1.00 (1.00)			Dy	0	1.00 (0.57)	0.152 (0.073) 0.15
	3	0.74 (0.83)				3	0.99 (1.00)	0.198 (0.070)
						4	0.81 (0.90)	0.189 (0.069)
Nd	3	1.00 (1.00)	0.045 (0.029)		Ho	3	1.00 (1.00)	0.114 (0.047) 0.08
	4	0.51 (0.73)	0.238 (0.106)			4	0.51 (0.72)	0.130 (0.055)
Pm	6	1.00 (1.00)	0.339 (0.180)		Er	6	1.00 (1.00)	0.183 (0.065)
	0	0.84 (0.89)	0.054 (0.003)					
Sm	5	1.00 (1.00)	0.282 (0.136)	0.2	Tm	5	1.00 (1.00)	0.176 (0.059)
Eu	2	1.00 (1.00)	0.428 (0.227)		Yb	2	1.00 (1.00)	0.229 (0.095)
						3	0.33 (0.95)	
Gd	0	1.00 (1.00)	0.215 (0.073)	0.16				

\*負イオン始状態の  $M_L$  の絶対値。

\*\* Boltzmann 因子。ここでは 0.7 以上の状態のみ表記。

\*\*\*計算値には MCQDPT2 法の値を左側に、CASSCF の値を右側の括弧内に示す。実験値は文献 [5]より。

図 5-6 では低スピン終状態と高スピン終状態のそれぞれに対応する VDE を、HOMO  $e_{2u}$  軌道について Koopmans の定理を適用して得た VDE と比較した。CASSCF 法、MCQDPT2 法共に、負イオン光電子スペクトルに見られた Sm~Ho 錯体でのピーク分裂とそのランタノイド依存性をよく再現する。表 5-3 によると、Sm~Ho 錯体のピーク分裂は CASSCF 法では過小評価され、MCQDPT2 法では過大評価される。また負イオン光電子スペクトルの測定されていない Pm 錯体

では大きなピーク分裂が現れることを予測している。Eu 錯体でも  $\text{Eu}^{3+}$  イオンの錯体が測定される場合、やはり X ピークは分裂する。一方、MCQDPT2 レベルでは後期 Ln の Er, Tm, Yb 錯体でも 0.2 eV 程度のピーク分裂が計算された。負イオン光電子スペクトルでは Er, Tm 錯体ではピーク分裂が見られないことから、これは実験と矛盾する結果に見える。これらの錯体に関する考察は次章にて詳しく行う。

図 5-6 が示すように X ピークの分裂は、低スピン終状態と高スピン終状態に対応する VDE の差が大きいため生じる。つまり、これら 2 つの終状態間のエネルギー差がピーク分裂の原因である。4f<sub>e2u</sub> 軌道の占有数が 1~2 の負イオン始状態から電子脱離すると、図 5-5(a), (b) から一部または全ての低スピン終状態で配置混合による安定化が起こり、VDE は小さくなる。残りの配置混合しない準位に対する VDE はそれより大きな値を取るため、X ピークは分裂した状態で測定される。図 5-1 では負イオン状態の基底準位を赤色で示したが、分裂の観測された Sm~Ho 錯体の負イオン基底状態では、主配置の 4f<sub>e2u</sub> 軌道の占有数 ( $|M_L|$  右肩の\*の数) は確かに 1~2 となっている。

一方、Ce, Pr, Nd 錯体では、負イオン基底状態の主配置で 4f<sub>e2u</sub> 軌道は占有されない。したがって全ての終状態で配置混合は起こらず、VDE はほぼ同じ値を示す。

このように、Ce~Ho 錯体にかけてのピーク分裂の有無は、電子脱離の起こる  $\pi_{e2u}$  軌道と相互作用する 4f<sub>e2u</sub> 軌道の占有数から決定される。図 5-1(a) の負イオン Ce 錯体 (4f<sup>1</sup>系) のエネルギー分裂は 4f 軌道のエネルギー分裂を表し、これによると 4f<sub>e2u</sub> 軌道は他の 4f 軌道からエネルギー的に隔離している。4f 軌道のエネルギー準位は後列の Ln では一部入れ替わるものの、4f<sub>e2u</sub> 軌道が最も高エネルギーであることは全ての Ln に共通する。このため、Hund の規則に従い 7 つの 4f 軌道に一つずつ電子を収容すると、初期の Ln 錯体の基底状態では最も不安定な 4f<sub>e2u</sub> 軌道は占有されない。これは 4f<sub>e2u</sub> 軌道のローブが負に帯電した COT 分子の方向を向いているため、結晶場効果により他の 4f 軌道に比べ不安定化するためである。

## 5. 5. 2 CI 波動関数の自然軌道

図 5-7 に Nd ( $4f^3$ )・Pm ( $4f^4$ ) 錯体の負イオン基底状態と、対応する中性状態の HOMO  $e_{2u}$  の概形を示す。これらの軌道は目的の  $M_L$  固有状態に関する CASSCF 計算から得た自然軌道 (Natural Orbital, NO) であり、その概形と占有数から多配置性の程度を判断できる。図 5-7(a), (d) の負イオン状態は HOMO  $e_{2u}$  が閉殻となる配置のみで表されることから、Nd, Pm 錯体共に、 $e_{2u}$  NO の占有数は整数値 2 を取る。また Nd, Pm 錯体の高スピン中性状態は共に配置混合を含まないため、図 5-7(c), (f) の  $e_{2u}$  NO の占有数は二重縮重軌道の 3 電子占有に対応する 1.5 である。顕著な違いが見られるのは低スピン中性状態の  $e_{2u}$  NO で、 $Ln^{4+}$  型配置の混合が生じる場合、 $e_{2u}$  NO の占有数は 1.5 から増加する。図 5-7(b) 三重項 Nd 錯体では主配置  $(4f_{e1u})^2(4f_{e3u})^1(\pi_{e2u})^3$  が  $Ln^{4+}$  型配置と混合しないため、占有数は 1.51 とわずかに変化するに留まる。一方、図 5-7(e) 四重項 Pm 錯体では主配置  $(4f_{e1u})^1(4f_{e2u})^1(4f_{e3u})^1(\pi_{e2u})^3$  に対する  $Ln^{4+}$  型配置  $(4f_{e1u})^1(4f_{e3u})^1(\pi_{e2u})^4$  の混合のため、 $e_{2u}$  NO の占有数は 1.5 から 1.534 に著しく増加しており、また NO には  $4f_{e2u}$  軌道の顕著な混合が見られる。同様に、Pm 錯体の中性低スピン状態の  $4f_{e2u}$  NO には  $\pi_{e2u}$  軌道が混合しており、その占有数は 0.491 と 0.5 からわずかに減少していた。 $f_{e2u}$  成分を含む  $4f_{a2u}$  NO でも占有数は 1 から 0.950 へ減少しており、 $4f_{e2u}$ ,  $4f_{a2u}$  NO の占有数の減少量 ( $0.009 \times 2 + 0.050$ ) と  $\pi_{e2u}$  NO の増加量 ( $0.034 \times 2$ ) は一致する。これは  $Ln^{4+}$  型配置の混合を  $4f_{e2u}-\pi_{e2u}$  間の電子移動とみなすことで説明される。

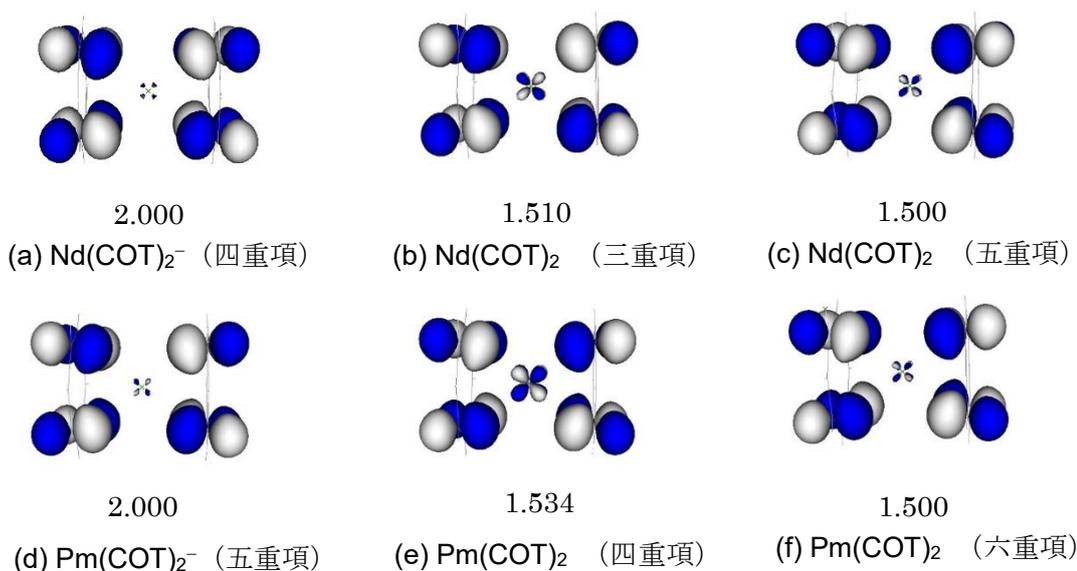


図 5-7. Nd, Pm 錯体の負イオン始状態・中性終状態の自然軌道  $e_{2u}$ 。軌道の下に数字は多配置波動関数における各軌道の占有数を表す。

### 5. 5. 3 X ピークの分裂幅のランタノイド依存性

ピーク分裂の値は負イオン光電子スペクトルの測定値 (図 4-2)、計算結果 (図 5-6) のどちらも、原子番号の増加と共に減少する。これは 4f 軌道の局在性が強まる傾向から説明できる。

第 4 章では軌道エネルギーの議論に関して、軌道間相互作用を摂動とする 2 次摂動論を用いた。同様に、電子相関を摂動  $V$  として扱い、全エネルギーに 2 次の摂動論を適用すると、配置間相互作用による安定化エネルギーは

$$E_{\text{Ln}^{3+}}^{(2)} = \frac{\left| \left\langle \Phi_{\text{Ln}^{4+}}(4f^{n-1}e_{2u}^4) \middle| V \middle| \Phi_{\text{Ln}^{3+}}(4f^n e_{2u}^3) \right\rangle \right|^2}{E_{\text{Ln}^{4+}}^{(0)} - E_{\text{Ln}^{3+}}^{(0)}} \quad (5.5.1)$$

と表され、 $\text{Ln}^{3+}$  型の配置関数と  $\text{Ln}^{4+}$  型の配置関数の相互作用ハミルトニアンに二乗に比例し、またこれらのエネルギー差に反比例する。配置間の相互作用ハミルトニアンは  $4f_{e_{2u}} - \pi_{e_{2u}}$  軌道間の重なりに依存し、これは図 4-9 に示したように Ce の 0.039 から Yb の 0.014 にかけて減少する。

一方、配置間のエネルギー差は Ln から COT への一電子励起に必要なエネルギー、すなわち Ln の第四イオン化エネルギーから議論できる。第四イオン化エネルギーの実験値[6]は Gd ( $4f^7$ ) から Tb ( $4f^8$ ) にかけての減少を除き、Ce ( $4f^1$ ) から Eu ( $4f^6$ )、Tb ( $4f^8$ ) から Lu ( $4f^{14}$ ) にかけて増加する傾向を示す。Gd-Tb 間の減少は 4f の半閉殻状態に余分の 1 電子を収容した Tb について、イオン化が特に起こりやすい状態になっている特殊な例である。原子番号に対する Ln の第四イオン化エネルギーの増加は、内殻性の強い 4f 軌道が核電荷増加の影響を受け、図 4-14(b) の 5p 軌道と同様に顕著に安定化することによる。

以上 2 つの効果により配置間相互作用が減少するため、後列 Ln にかけてピーク分裂は減少する。表 5-4 に各 Ln の低スピン・高スピンの基底状態 (負イオン基底状態ではなく、各スピン状態での基底状態であることに注意) における  $\text{Ln}^{4+}$  型配置の割合を示した。これらの基底状態は  $4f_{e_{2u}}$  軌道を常に占有し、配置混合により安定化している。低スピン基底状態、高スピン基底状態の配置混合の割合は原子番号の増加に伴い、いずれも減少している。

表 5-4. 中性低スピン、高スピンの基底状態における Ln<sup>4+</sup>型配置の割合 (%)。CI 係数の二乗より計算。

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
low-spin	14.1	7.1	4.2	3.3	2.4	2.7	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.3
high-spin								3.3	1.8	1.4	1.3	0.9	1.4

#### 参考文献

1. W. Beeckman, J. Goffart, *Theor. Chim. Acta* 74 (1988) 219.
2. M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C. -S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3011.
3. W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1067.
4. J. S. Griffith, *Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups*; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
5. N. Hosoya, K. Yada, T. Masuda, E. Nakajo, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3051.
6. I. Gotkis, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6086.

## 6. スピン軌道相互作用の影響

### 6. 1 序

前章の CASSCF 法や MCQDPT2 法で求めたエネルギー準位図は、4f 殻における静電相互作用と配位子場分裂の効果を含むが、配位子場分裂より大きな分裂を与えるスピン軌道相互作用は含んでいない。

スピン軌道相互作用と配位子場効果を同時に取り込むと、エネルギー準位は高度に複雑化する。例として Ce ( $4f^1$ ) , Sm ( $4f^5$ ) , Ho ( $4f^{10}$ ) の負イオン錯体について、SO-MCQDPT 法により計算したエネルギー準位を図 6-1 に示す。ここでは  $Ln^{3+}$  イオンの基底  $LS$  項に対応する準位のみ示した。例えば  $Ce(COT)_2^-$  では、 $L = 3, S = 1/2$  の  $^2F$  状態から  $J = 5/2, 7/2$  の 2 つの状態  $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$  が生じ、それぞれ  $|M_J|$  の値に従った配位子場分裂を起こす。図 6-1(a) の相対エネルギーが 0.0~0.11 eV の領域にある 3 つの準位が  $^2F_{5/2}$  状態、0.27~0.43 eV の領域にある 4 つの準位が  $^2F_{7/2}$  状態である。したがって、 $Ce(COT)_2^-$  ではスピン軌道相互作用による分裂と配位子場分裂が、同程度のオーダーである。図 6-1(b)  $Sm(COT)_2^-$  などの中期 Ln ではスピン軌道相互作用による分裂の大きさが目立ち始め、Ho~Yb の後列の Ln 錯体では、スピン軌道相互作用による分裂が配位子場分裂の 10 倍程度の大きさとなる。このように、スピン軌道相互作用は分裂様式に重要な寄与を示す。

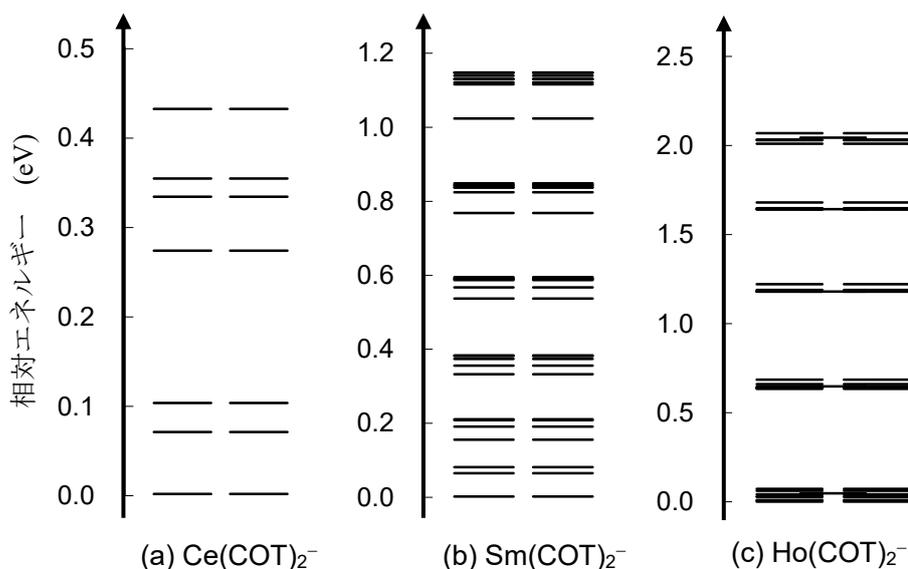


図 6-1. SO-MCQDPT 法による負イオン Ce ( $4f^1$ ) , Sm ( $4f^5$ ) , Ho ( $4f^{10}$ ) 錯体のエネルギー準位。縦軸の相対エネルギーのスケールがそれぞれ異なることに注意。

ランタノイド系のスピン軌道相互作用の影響は興味深い問題の一つであり、Ln(COT)<sub>2</sub>錯体でも先行研究は複数ある。中性の Ce(COT)<sub>2</sub> についての *ab initio* 法[1,2]と DFT 法[3]、また全ランタノイド原子の負イオン Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> についての *ab initio* 法[4]の結果によると、これらの基底状態ではスピン軌道相互作用の影響は小さく、各状態は *LS* 項の性質を強く保持することが示された。一方、特に後列の Ln 系については、スピン軌道相互作用が重要な効果を持つことが分かっており[5]、光電子スペクトルの正確な帰属にはその定量的評価が必要である。

## 6. 2 計算方法

SO-MCQDPT 法ではスピン軌道相互作用の摂動項として、Breit-Pauli のスピン軌道相互作用ハミルトニアンの一電子項 (1.2.7) を評価した。有効核電荷  $Z_{\text{eff}}$  は Ln<sup>3+</sup> イオンの電子基底状態、第一励起状態間の分裂値[6]を再現するよう決定した。また負イオン状態に関する状態平均の CASSCF 法で最適化した一電子軌道を負イオン・中性状態両方の計算に用いた。

スピン軌道相互作用を含めない場合、負イオン錯体の電子状態は Ln<sup>3+</sup> の 4f 部分の電子配置を反映し、( $L, M_L, S, M_S$ ) の固有状態として表された。スピン軌道相互作用を含めた場合の電子状態は全角運動量 ( $J, M_J$ ) の固有状態となり、配位子場分裂は  $M_L$  の代わりに  $M_J$  の絶対値に従う。この時、遷移振幅の表式 (2.1.3) 式から、4f 部分が負イオンの始状態と同じ ( $J, M_J$ ) 固有状態にある中性終状態のみが観測される。

ピーク強度として、瞬間近似による (2.1.6) 式から

$$I = \sum_i \sum_{\sigma} \left| \langle \Psi_{J, M_J}^{\text{neut}} | a_{i\sigma} | \Psi_{J, M_J}^{\text{anion}} \rangle \right|^2 \quad (6.2.1)$$

を計算した。 $a_{i\sigma}$  は  $i$  番目の HOMO (二重縮重の  $e_{2u}$  軌道のため、 $i = 1, 2$ ) のスピン  $\sigma = \alpha, \beta$  の電子に作用する消滅演算子を表す。ここで負イオン始状態と中性終状態の波動関数は、スピン軌道相互作用を含まないハミルトニアンの固有状態を用いて

$$| \Psi_{J, M_J}^{\text{anion}} \rangle = \sum_{M_L + M_S = M_J} c_{M_L, M_S}^{\text{anion}} | 4f^n (L, M_L, S, M_S); \pi_{e_{2u}}^4 \rangle \quad (6.2.2)$$

$$\left| \psi_{J,M_J}^{\text{neut}} \right\rangle = \sum_{M_L, M_S} \sum_{S'=\pm\frac{1}{2}, m_S=\pm\frac{1}{2}} c_{M_L, M_S, S, m_S}^{\text{neut}} \left| S' \left\{ 4f^n(L, M_L, S, M_S); \pi_{e2u}^3(m_S) \right\} \right\rangle \quad (6.2.3)$$

と展開される。  $\left| 4f^n(L, M_L, S, M_S); \pi_{e2u}^4 \right\rangle$ ,  $\left| S \left\{ 4f^n(L, M_L, S, M_S); \pi_{e2u}^3(m_S) \right\} \right\rangle$  はそれぞれ  $\text{Ln}^{3+}$  の  $(L, M_L, S, M_S)$  固有状態と  $(\text{COT}^{2-})_2$ ,  $(\text{COT}^{1.5-})_2$  の波動関数の結合状態を表す。中性終状態の全スピン量子数  $S'$  は  $S \pm 1/2$  を満たし、 $m_S = \pm 1/2$  は  $\pi_{e2u}^3$  部分のスピン成分を表す。(6.2.2), (6.2.3)

式の展開係数は Clebsch-Gordan 係数を用いて、近似的に

$$c_{M_L, M_S}^{\text{anion}} = \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle \quad (6.2.4)$$

$$c_{M_L, M_S, S', m_S}^{\text{neut}} = \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle \left\langle S, M_S, \frac{1}{2}, m_S \left| S', M_S + m_S \right. \right\rangle \quad (6.2.5)$$

と表すことができるが、GAMESS の SO-MCQDPT 計算では CI 波動関数の係数として与えられ、これは複素数の値を取る。強度の計算にはこの複素数の CI 係数を用いた。(6.2.2) 式、(6.2.3) 式を (6.2.1) 式に代入すると、消滅演算子の行列要素は

$$\langle \psi_{J, M_J}^{\text{neut}} | a_{i\sigma} | \psi_{J, M_J}^{\text{anion}} \rangle = \sum_{\substack{M_L + M_S \\ = M_J}} \sum_{\substack{M_L' + M_S' \\ = M_J}} (c_{M_L', M_S', S', m_S}^{\text{neut}})^* c_{M_L, M_S}^{\text{anion}} A_{i\sigma, S' m_S} \quad (6.2.6)$$

$$A_{i\sigma, S' m_S} = \left\langle S' \left\{ 4f^n(L, M_L, S, M_S); \pi_{e2u}^3(m_S) \right\} \left| a_{i\sigma} \right| 4f^n(L, M_L, S, M_S); \pi_{e2u}^4 \right\rangle \\ \equiv \left\langle S', M_S' | a_{i\sigma} | S, M_S \right\rangle \quad (6.2.7)$$

となる。始状態のスピン状態を  $(S, M_S)$  とおくと、終状態のスピン状態は  $(S', M_S') = (S \pm 1/2, M_S + m_S)$  となる。これは  $\alpha$  スピンの電子が脱離した場合は  $(S \pm 1/2, M_S - 1/2)$ 、 $\beta$  スピンの電子が脱離した場合は  $(S \pm 1/2, M_S + 1/2)$  である。消滅演算子  $a_{i\sigma}$  は階級 1/2 の既約テンソル演算子

$$a_{i\alpha} = T_{-1/2}^{(1/2)}, \quad a_{i\beta} = -T_{1/2}^{(1/2)} \quad (6.2.8)$$

で表されることから、(6.2.7) 式は Wigner-Eckart の定理 (1.4.16) を用いると、

$$\langle f, S', M_S' | a_{i\sigma} | i, S, M_S \rangle = (-1)^{S' - M_S'} \begin{pmatrix} S' & 1/2 & S \\ -M_S' & -\sigma & M_S \end{pmatrix} \langle f, S' || a_i || i, S \rangle \quad (6.2.9)$$

と表される。したがって (6.2.7) 式を計算するため、 $M_S''=S'$  と  $M_S=S$  の組み合わせについて (6.2.9) 式を計算し、還元行列要素  $\langle f, S' || a_i || i, S \rangle$  を求め、残りの  $(M_S'', M_S)$  成分は 3-j 記号の計算値から逐次的に求めた。この時、スピン軌道相互作用を含まないハミルトニアン固有状態が CASSCF 法の計算結果より、

$$|i, S, M_S\rangle = \sum_m c_m |\Phi_{SD,m}^N(S, M_S)\rangle \quad (6.2.10a)$$

$$|f, S', M_S''\rangle = \sum_k c_k |\Phi_{SD,k}^{N-1}(S', M_S'')\rangle \quad (6.2.10b)$$

と active space 内の占有軌道が異なる Slater 行列式  $|\Phi_{SD,m}^N(S, M_S)\rangle$ 、または  $|\Phi_{SD,k}^{N-1}(S', M_S'')\rangle$  を用いて展開されることから、

$$\langle f, S', M_S''=S' | a_{i\sigma} | i, S, M_S=S \rangle = \sum_m \sum_k c_m c_k \langle \Phi_{SD,k}^{N-1}(S', M_S''=S') | a_{i\sigma} | \Phi_{SD,m}^N(S, M_S=S) \rangle \quad (6.2.11)$$

を計算するプログラムを作成した。

## 6. 3 SO-MCQDPT 法による X ピーク

### 6. 3. 1 X ピークのスペクトル

SO-MCQDPT 法による負イオン光電子スペクトルを図 6-2 に示す。Eu, Yb 錯体はこれまでと同様、形式電荷  $\text{Ln}^{3+}(\text{COT}^{2-})_2$  を仮定した幾何構造、電子配置について計算を行った。Ce と Gd は最も単純なスペクトルを示し、Gd では軌道角運動量 0 の  $^8S_{7/2}$  状態でスピン軌道相互作用、配位子場による分裂が生じないため、2 本のピークに分かれている。1.51 eV と 1.71 eV の領域のピークはそれぞれスピン軌道相互作用を考慮しない場合の 7 重項、9 重項の終状態に対応し、前者は  $4f^7(\pi_{e2u})^3 \cdot 4f^6(\pi_{e2u})^4$  配置間の混合により安定化している。Gd 以外の Ln では軌道角運動量  $L \cdot$  スピン角運動量  $S$  が共に 0 でない値を持ち、X ピークはスピン軌道相互作用、配位子場分裂により複雑な分裂様式を示す。

実験との比較のため、図 6-2 の各線スペクトルに (2.1.7) 式のローレンツ関数型の幅 0.08 eV を与えた結果を図 6-3 に示す。この半値幅は 355 nm の脱離光による X ピークの幅 (図 2-2) を再現

するよう決定した。図 6-3 では Ce と Pr を除く全ての Ln 錯体で、X ピークが分裂する。計算したピークの形状は測定結果に対し、本論文で考慮していない振動構造を除いて良い再現性を示した。また分裂したピークのうち、低エネルギー側のピークは前章で示した Ln<sup>4+</sup>型配置の配置混合により安定化している終状態に対応し、高エネルギー側のピークは配置混合を含まない終状態に対応していた。

図 2-1 に示したように、光電子スペクトルには光脱離終状態の振動準位に応じた振動プログレッションが観測される。Ln(COT)<sub>2</sub>に関して、実験では COT 環の C=C 結合の伸縮振動モードが X ピークより 0.18~0.20 eV 程度高エネルギー領域に現れた[7]。4f-配位子間の多体相互作用は COT 環の幾何構造に影響しないため、全ての終状態にこの振動プログレッションが付随する。ピーク分裂の幅は 0.1 ~ 0.2 eV のオーダーであるから、低エネルギー側の X ピークに付随する振動ピークは高エネルギー側の X ピーク（以下、X'ピークとする）と重なり、ピーク強度が増加する。実際、Tb~Ho 錯体にかけて、振動構造を考慮しない計算スペクトルの強度比  $I(X')/I(X)$  は測定されたスペクトルに比べ小さくなっている。

また、Er, Tm 錯体（図 6-3(k), (l)）の X'ピークは X ピークに比べ、およそ 1/3 の強度となっている。これらの錯体のピーク分裂は 0.15 ~ 0.16 eV と計算されるため、X'ピークは X ピークに付随する振動構造と重なる可能性がある。実際、Lu (4f<sup>14</sup>) 錯体の振動構造と比較して、Er, Tm 錯体の振動構造は明らかに複雑化しており、これが X'ピークの寄与ならば中期 Ln 錯体で見られる明瞭なピーク分裂が Er, Tm 錯体で見られない理由が説明できる。

実験スペクトルと一致しない結果として、SO-MCQDPT 計算は Nd 錯体でピーク分裂が生じるとし（図 6-3(c)）、また Sm 錯体では分裂したピークの低エネルギー側の強度を低く見積もった（図 6-3(e)）。この不一致の原因として、負イオン始状態と計算された  $M_J$  固有状態が実験で測定されたものと異なる可能性がある。低励起状態の相対安定性は摂動計算に用いる参照状態の取り方に依存するため、特に 4f 電子配置と強く関係する X ピークの分裂の計算はこの問題に左右される可能性がある。

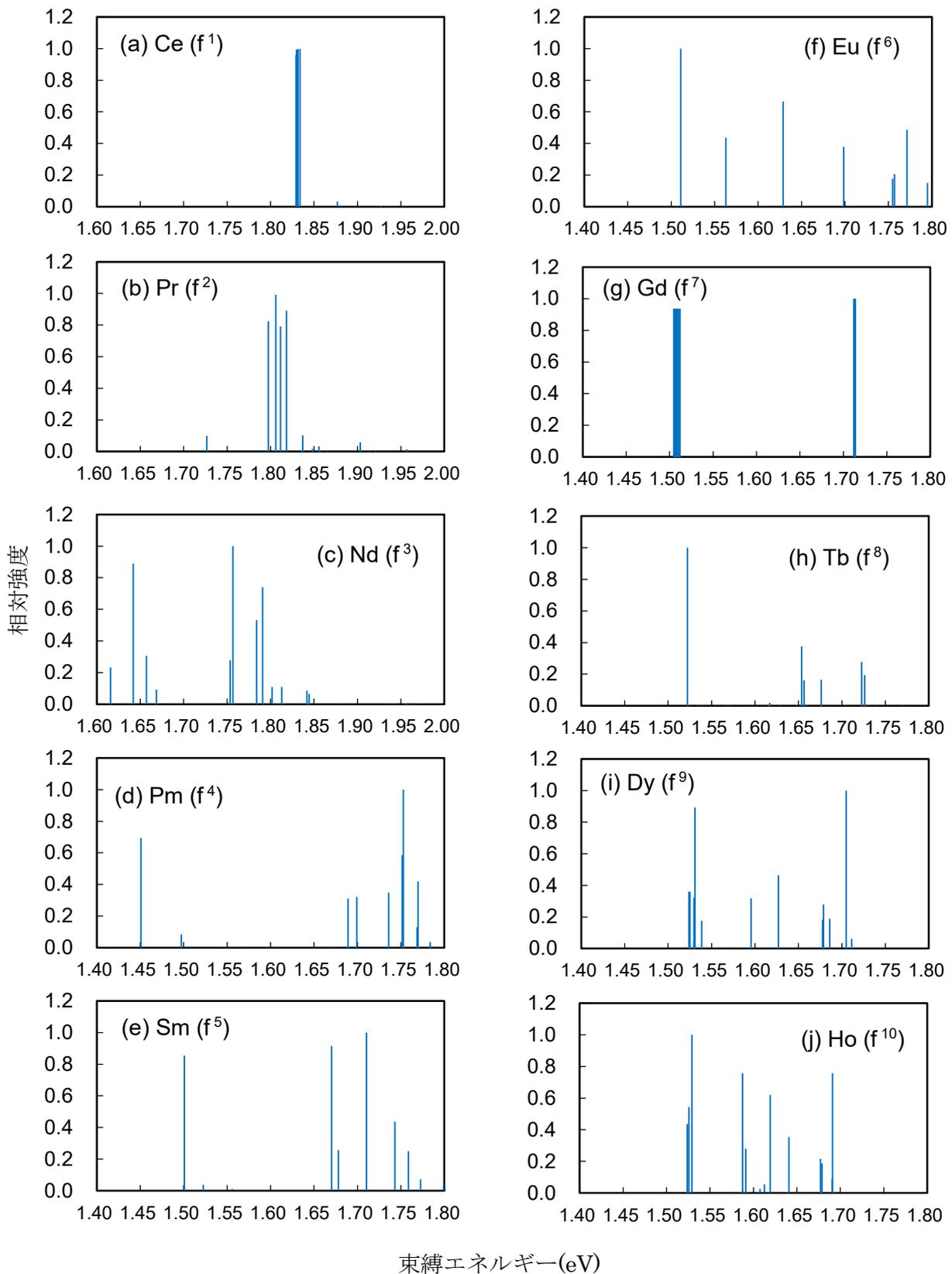


図 6-2. SO-MCQDPT 法による負イオン光電子スペクトル。負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の電子基底状態を始状態とする。

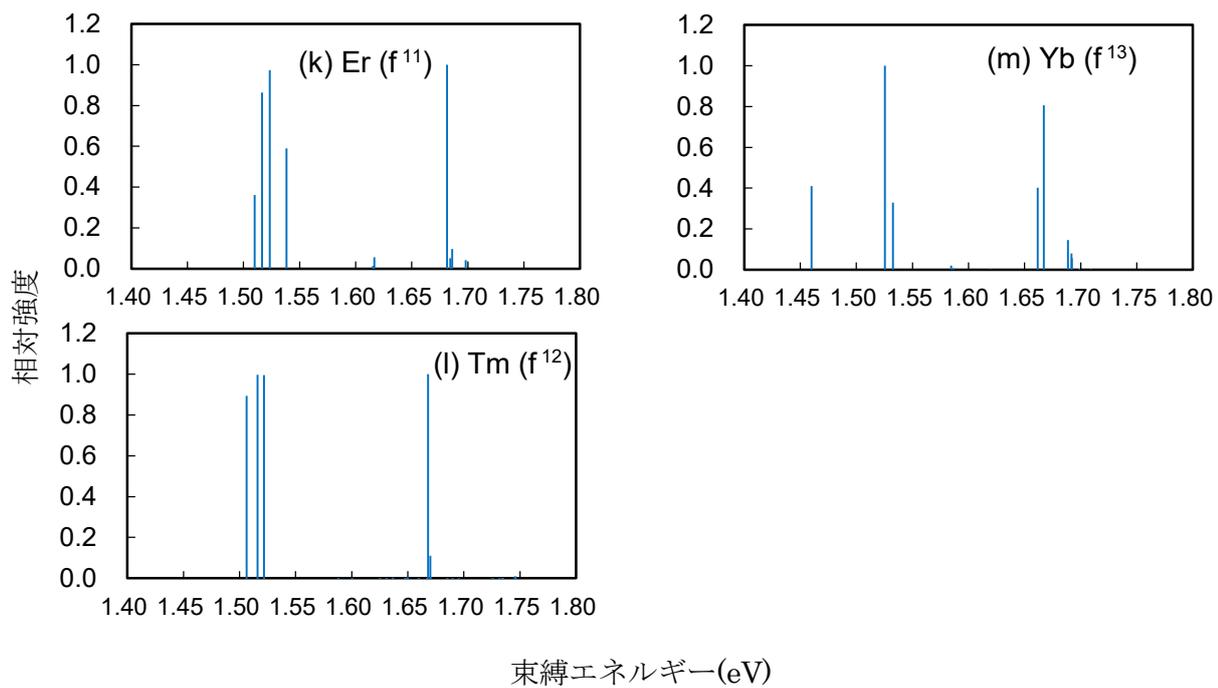


図 6-2 (続き). SO-MCQDPT 法による負イオン光電子スペクトル。負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の電子基底状態を始状態とする。

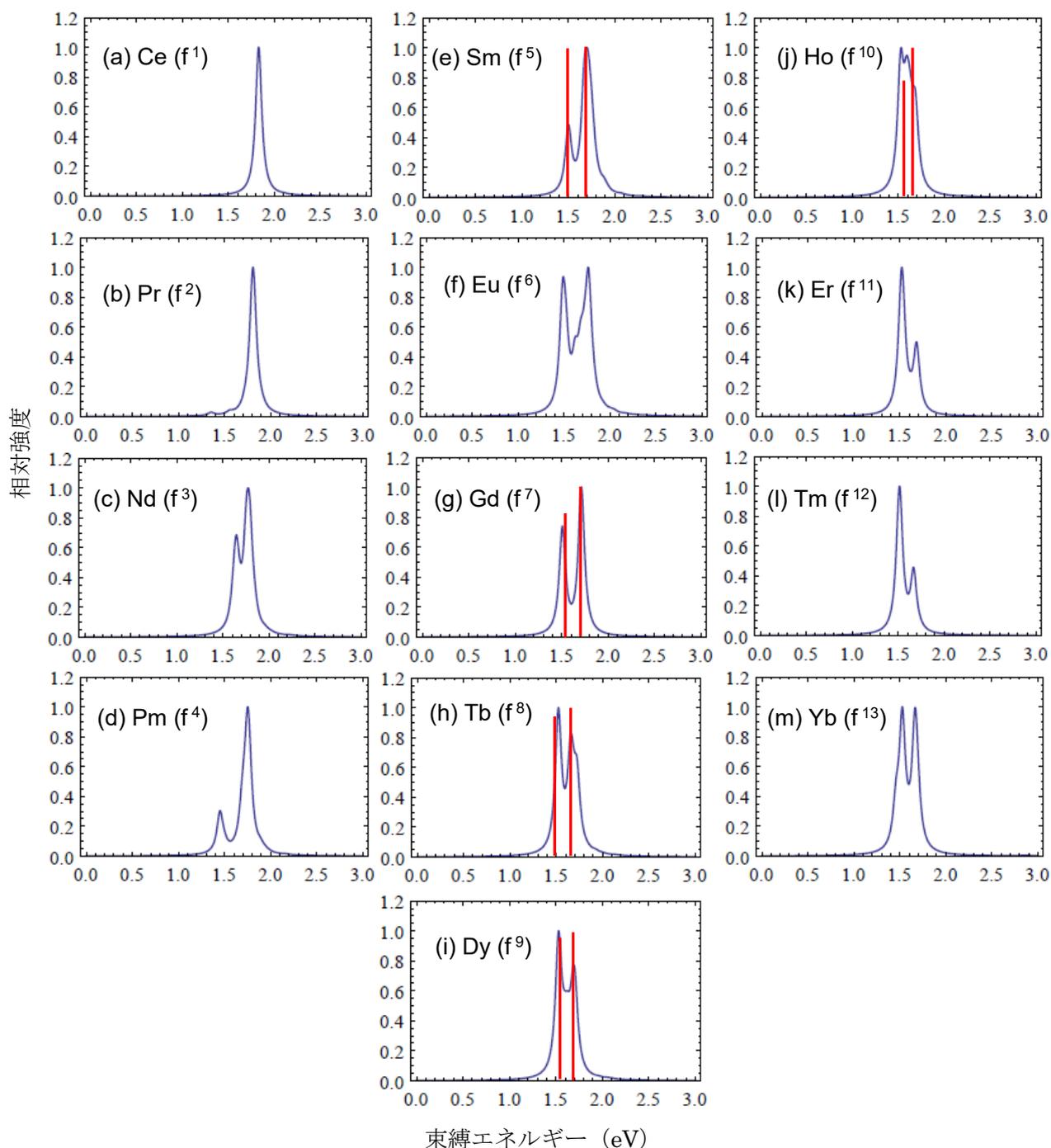


図 6-3. SO-MCQDPT 法による線幅を考慮した負イオン光電子スペクトル。線幅はローレンツ分布により、脱離光波長 355 nm の実験スペクトルを再現するよう、半値幅を 0.08 eV とした。赤線は実験スペクトルの X, X' ピークの相対位置と相対強度を表し、比較のため X' ピークの赤線位置を計算値に合わせている。

### 6. 3. 2 垂直脱離エネルギーのランタノイド依存性

図 6-4(a) は SO-MCQDPT 法で求めた VDE を示す。図 6-4(b) X ピークの実験値は図 4-2 に示し

たものと等しい。これらの縦軸は図 4-2 と同様、下向きに VDE が増加し、上側が X ピーク、下側が X' ピークに対応する。X ピーク、X' ピークそれぞれの傾きの値を図に示した。図 6-4(a) では X ピークは Pm から Yb まで、X' ピークには Ce から Yb までの VDE を用いて傾きを求めた。また図 6-4(b) では、Er 以降の X' ピークは振動構造と重なり帰属されなかったとして、測定されたピークを全て X ピークとした。

SO-MCQDPT 法による VDE の絶対値は実験値と比較して 0.8 eV 程度小さいが、実験値で見られる X ピークの小さな傾き、および X' ピークのエネルギーの減少傾向は再現された。X' ピークは  $\text{Ln}^{4+}$  型配置との配置混合を示さない終状態に対応するため、Koopmans の定理を適用できる。したがって第 4 章の議論に基づくと、X' ピークのランタノイド依存性は結合長短縮に伴う HOMO  $e_{2u}$  の不安定化傾向を反映している。

一方、X ピークの傾きは X' ピークに比べて一桁小さく、これは第 5 章で説明した配置混合のランタノイド依存性から説明される。原子番号の増加に伴い 4f 軌道の内殻性が強まることで、 $\text{Ln}^{4+}$  型配置の配置混合による安定化は減少するため、X' ピークとの VDE の差は減少し、その傾きは小さくなる。

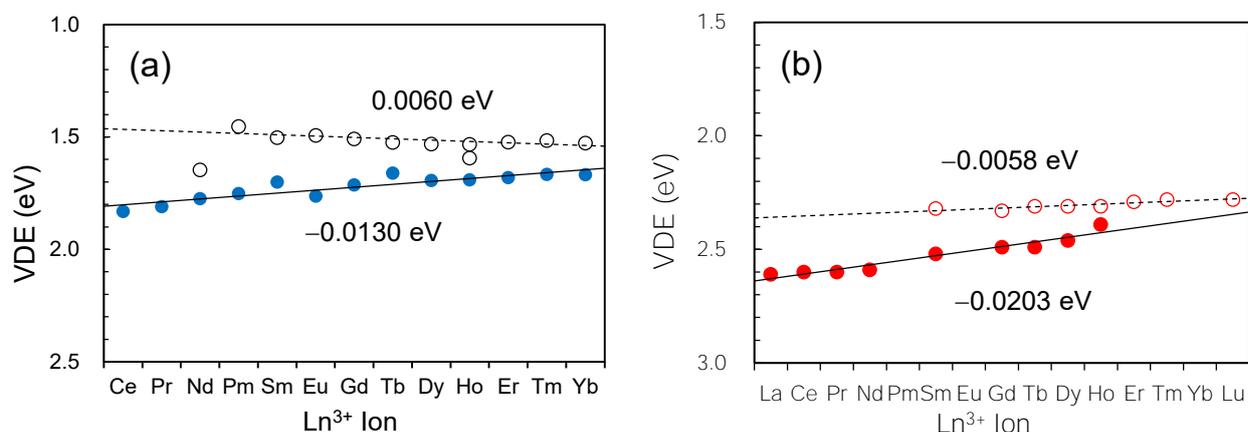


図 6-4. (a) SO-MCQDPT 法による X ピークの垂直脱離エネルギーと (b) 実験値の比較。図中の値は低エネルギー側の X ピーク、高エネルギー側の X' ピークの傾きを示す。

### 6. 3. 3 ピーク分裂に対するスピン軌道相互作用の効果

表 6-1 は SO-MCQDPT 法によるピーク分裂の大きさを MCQDPT2 法の計算値・実験値と比較している。MCQDPT2 法の分裂値は第 5 章の結果 (MCQDPT2 I) に加え、負イオン・中性両スピン状態の計算に負イオン状態の SA-CASSCF 法で最適化した一電子軌道を用いた MCQDPT2 法 (MCQDPT2 II) の結果も示した。MCQDPT2 II の計算は SO-MCQDPT 法と共通の一電子軌道を用いている。

表 6-1 によると、3 つの計算方法はどちらも実験のピーク分裂を定性的に再現する。また、2 つの MCQDPT2 法の分裂に比べ、SO-MCQDPT 法の分裂は小さくなる傾向を示す。VDE の絶対値に関しては、MCQDPT2 法から SO-MCQDPT 法にかけて 0.1 eV 程度改善するものの、実験値に比べると未だ 0.76 ~ 0.83 eV 小さい (VDE の絶対値の誤差に関しては補遺を参照)。比較のため、MCQDPT2 II の方法で計算したスペクトルを図 6-5, 図 6-6 に示した。

表 6-1. SO-MCQDPT 法、MCQDPT2 法 (\*) と実験のピーク分裂の比較。

	SO-MCQDPT	MCQDPT2 I	MCQDPT2 II	実験[7]
Nd	0.127	0.045	0.062	
Pm	0.299	0.339	0.361	
Sm	0.198	0.282	0.302	0.20
Eu	0.270	0.428	0.456	
Gd	0.204	0.215	0.205	0.16
Tb	0.137	0.209	0.195	0.18
Dy	0.163	0.152	0.131	0.15
Ho	0.061, 0.158*	0.114	0.157	0.08
Er	0.158	0.183	0.186	
Tm	0.151	0.176	0.155	
Yb	0.140	0.229	0.239	

\*MCQDPT2 I の計算 (第 5 章の計算) では、負イオン、中性低スピン、中性高スピン状態の計算にそれぞれの状態の SA-CASSCF 法で最適化した一電子軌道を用いた。MCQDPT2 II の計算では、全ての状態の計算に負イオン状態の SA-CASSCF 法で最適化した一電子軌道を用いた。

\*\*Ho ではスペクトル強度に 3 つの極大値が現れるため、これらを全て X ピークの VDE として分裂値を計算した。

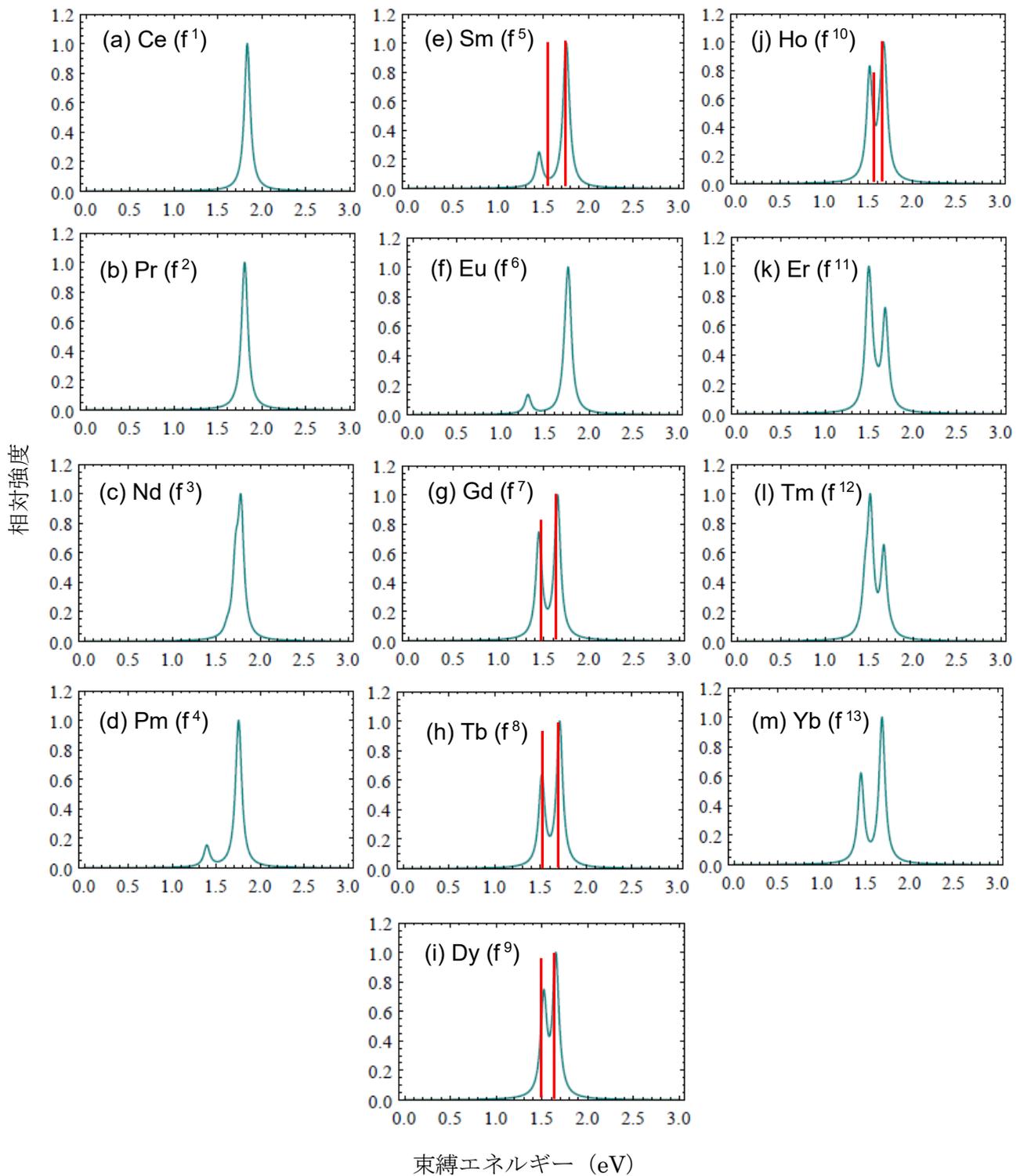


図 6-5. MCQDPT2 II の方法による負イオン光電子スペクトル。ローレンツ分布による半値幅 0.08 eV を与えた。赤線は図 6-3 同様、実験スペクトルの X, X' ピークの相対位置と相対強度を表す。比較のため X' ピークの赤線位置を計算値に合わせている。

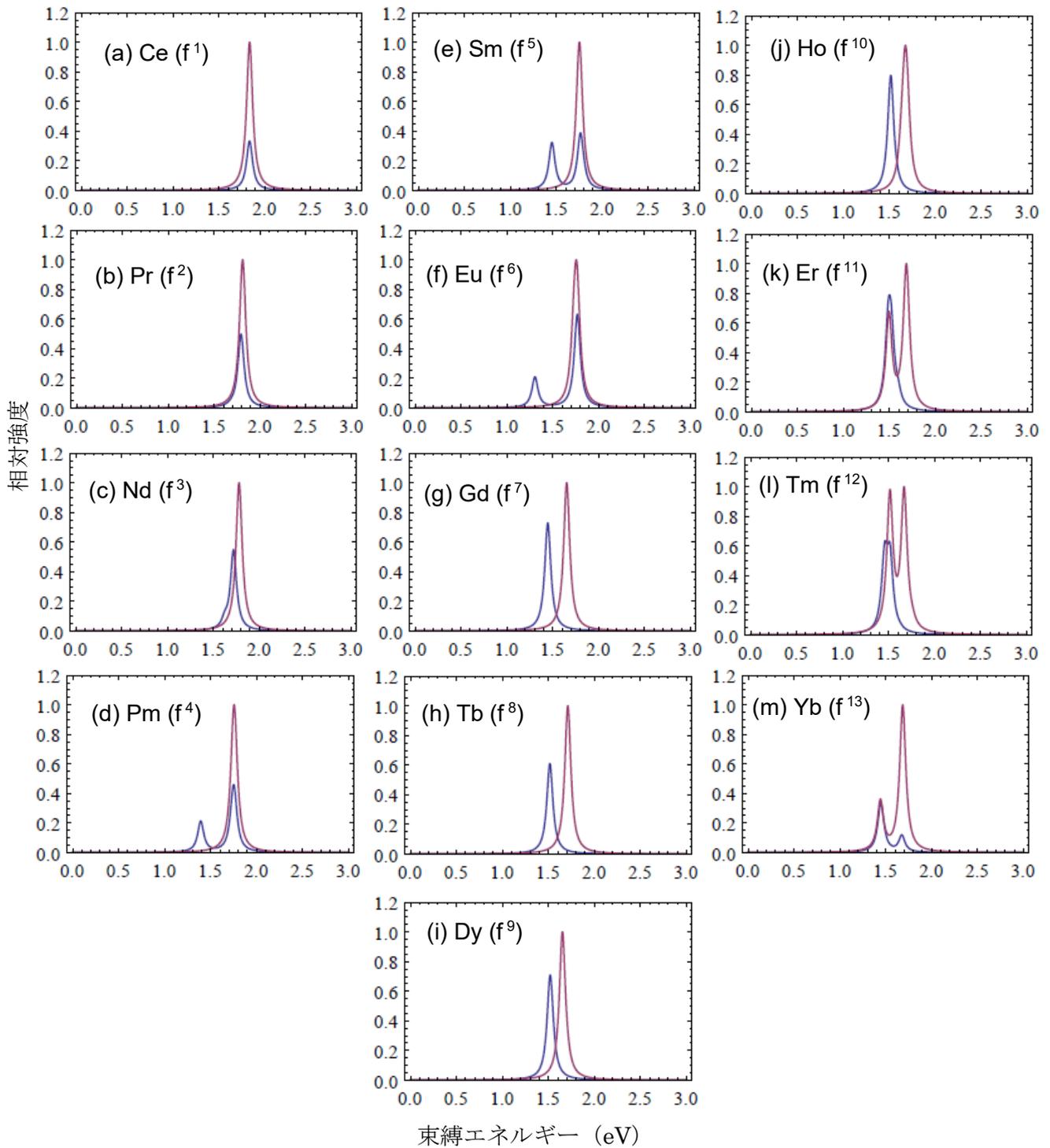


図 6-6. MCQDPT2 II の方法による負イオン光電子スペクトル（終状態のスピンを明示）。図 6-5 のスペクトルについて、低スピン終状態のピークを青、高スピン終状態のピークを赤で示した。

MCQDPT2 II 計算によるスペクトル (図 6-5, 図 6-6) は中性状態の摂動計算に用いた参照状態の違いのため、表 6-1 に示したように、第 5 章で説明した MCQDPT2 I 計算のピーク分裂値とは 4~38 % 異なる分裂値を与える。しかし負イオン始状態の波動関数に共通のものを用いているため、始状態の 4f 電子配置に依存するピーク分裂の有無に関しては、2 つの計算で違いは生じない。図 6-6 は低スピン終状態と高スピン終状態に対応するピークを分けて示したもので、Pm~Ho 錯体では低スピン終状態と高スピン終状態のエネルギー差がピーク分裂の原因であることを明示している。

MCQDPT2 II 計算のスペクトルの特徴の一つとして、1 本か 2 本の鋭いピークが現れることが挙げられる。5.4 で説明したように、 $\text{Ln}^{4+}$  型の配置と混合する中性終状態と混合しない中性終状態はそれぞれ縮重し、その他のピークの分裂は見られない。一方 SO-MCQDPT 法のスペクトル (図 6-2, 図 6-3) はスピン軌道相互作用による終状態の分裂のため、特に Eu, Tb, Dy, Ho 錯体では X・X' ピークに更に小さな分裂が見られる。観測された Tb, Dy, Ho 錯体のスペクトル (図 2-2) には実際にこのような X ピークの微細構造が現れている。

また MCQDPT2 II 計算の Pm~Ho 錯体のスペクトルのピーク強度を見ると、常に  $I(X') > I(X)$  となっている。これは終状態の縮重度と配置混合の効果から説明できる。図 5-5 に示したように、 $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 1 の場合、X ピークに対応する終状態の縮重度は X' ピークに対応する終状態の縮重度に比べ小さく、また占有数が 2 の場合は X, X' ピークに対応する終状態の縮重度は等しい。さらに X ピークに対応する終状態では、 $\text{Ln}^{4+}$  型配置の混合分だけ始状態波動関数との重なりは減少するため、 $4f_{e2u}$  軌道の占有数が 1~2 の Pm~Ho 錯体では  $I(X') > I(X)$  が成立する。また 6.3.1 節で説明した振動構造を考慮すると、X' ピークの強度は更に増加する。一方、スピン軌道相互作用を考慮すると、低スピン終状態と高スピン終状態の混合のため X ピークの強度が増加し、Tb~Ho 錯体では  $I(X') < I(X)$  と強度比の逆転が見られる (図 6-3)。特に Tb, Dy 錯体の実験スペクトル (図 2-2) の強度比に関しては、振動構造の影響を考慮すると、SO-MCQDPT 計算のスペクトルの方がもっともらしい結果を与える。

最後に、MCQDPT2法とSO-MCQDPT法の結果を比較した時、スピン軌道相互作用の大きい後列Ln錯体でピーク分裂の値に大きな差が見られない理由を示す。全ハミルトニアンをスピン軌道相互作用 $H^{\text{SO}}$ とそれ以外の部分 $H^{\text{SF}}$  (SF: spin-orbit free の略)に分けると、式(6.2.2)より、負イオン始状態のエネルギーは

$$E_{J,M_J}^{\text{anion}} = \sum_{M_L+M_S=M_J} (c_{M_L,M_S}^{\text{anion}})^2 E_{\text{SF}}(^{2S+1}L, M_L; e_{2u}^4) + E_{\text{SO}} \quad (6.3.1)$$

と表される。一方、中性終状態のエネルギーは式(6.2.3), (6.2.5)より、

$$E_{J,M_J}^{\text{neut}} = \sum_{M_L+M_S=M_J} (c_{M_L,M_S}^{\text{anion}})^2 \left[ \frac{S}{2S+1} E_{\text{SF}}^{S-1/2}(^{2S+1}L, M_L; e_{2u}^3) + \frac{S+1}{2S+1} E_{\text{SF}}^{S+1/2}(^{2S+1}L, M_L; e_{2u}^3) \right] + E_{\text{SO}} \quad (6.3.2)$$

となる。ここで、 $E_{\text{SF}}, E_{\text{SF}}^{S-1/2}, E_{\text{SF}}^{S+1/2}$ はそれぞれ負イオン、中性低スピン・高スピン状態に対する $H^{\text{SF}}$ の固有値を示し、MCQDPT2法により求めたエネルギーに相当する。したがって中性状態のエネルギー $E_{\text{SF}}^{S-1/2}$ や $E_{\text{SF}}^{S+1/2}$ には配置混合による安定化効果が含まれる。一方 $E_{\text{SO}}$ はスピン軌道相互作用のエネルギー(式(1.2.9))を示す。電子脱離の起こるCOT環ではスピン軌道相互作用が無視できるため、この項は負イオン始状態・中性終状態で共通となり、負イオン始状態、中性終状態のエネルギーは同程度シフトする。これらのエネルギー差として与えられるVDEでは $E_{\text{SO}}$ の効果は打ち消し合い、ピーク分裂値に対する影響は小さくなる。

また(6.3.2)式は低スピン・高スピン中性状態のエネルギーを各スピン多重度で重みづけ平均している。これは $H^{\text{SO}}$ を通じて、スピンの異なる状態間が結合することによる。この平均化より、配置混合で安定化する準位とそれ以外の準位とのエネルギー差が小さくなるため、ピーク分裂の大きさは表6-1の通り、スピン軌道相互作用を取り込む前に比べ小さな値となる。

このように、スピン軌道相互作用の効果はVDEに対し重要な寄与を持たないため、第5章で説明した静電効果と配位子場分裂のみ取り入れたモデルから、Xピークの分裂機構を説明することができる。

## 参考文献

1. M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R. M. Pitzer, *Chem. Phys.* 195 (1995) 71.
2. A. Kerridge, R. Coates, N. Kaltsoyannis, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 2896.
3. F. Ferraro, C. A. Barboza, R. Arratia-Perez, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 4170.
4. F. Gendron, B. Pritchard, H. Bolvin, J. Autschbach, *Dalton Trans.* 44 (2015) 19886.
5. E. Sanoyama, H. Kobayashi, S. Yabushita, *J. Molec. Struct. (Theochem)* 451 (1998) 189.
6. W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagen, *Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Elements*, Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (US) Circ. No. 60, US GPO, Washington, DC, 1978.
7. N. Hosoya, K. Yada, T. Masuda, E. Nakajo, S. Yabushita, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3051.

## 7. 結論

本研究では負イオン・中性の  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  錯体で観測された負イオン光電子スペクトルに関して、電子状態の理論的解析を行った。特に X ピーク、A ピークの垂直脱離エネルギーから価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性を、X ピークの分裂から中性錯体における 4f-配位子間相互作用のランタノイド依存性を解析した。

X ピーク、A ピークの垂直脱離エネルギーに関して、独立粒子近似と Koopmans の定理に基づく解析によると、負イオン錯体  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  の価電子軌道は顕著な金属-配位子間軌道相互作用を示した。本研究では錯体の価電子軌道を金属・配位子の軌道に分けて二次摂動論を適用し、各価電子軌道のエネルギーのランタノイド依存性を明らかにした。その結果、ランタノイドの原子番号の増加に伴い、この金属-配位子間軌道相互作用は増加せず、むしろ減少する傾向を示した。これはイオン結合性に由来する分子内静電効果のため、相互作用する軌道間のエネルギー差が増大し、またランタノイド収縮のため軌道の重なりが増加しないことに起因する。

また軌道の重なり積分を無視した二次摂動論の表式は、金属-配位子間軌道相互作用に対し、定量性に欠ける結果を与えた。さらに配位子間軌道相互作用を無視する近似では、価電子軌道のエネルギーの変化を説明できない。このように、金属-配位子間や配位子-配位子間の軌道の重なり情報は、錯体価電子の電子状態の正確な記述に必要不可欠であることを示した。

以上の軌道相互作用に関する結果は、他の有機ランタノイド錯体にも応用できると予想される。特に価電子軌道のエネルギーは錯体の反応性や HOMO-LUMO ギャップ (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空軌道)、遷移エネルギー等、錯体の物性と強く関係するため、そのランタノイド依存性を予測することはランタノイド系機能性材料の設計に関して重要である。基本的な手順は、まず価電子軌道をランタノイドと配位子のフラグメント軌道に分解し、ランタノイド収縮と分子内静電効果、配位子軌道内の相互作用を考慮すればよい。

Koopmans の定理による解析は X ピークの分裂を説明せず、このようなピークの微細構造を計算するには始状態と終状態の波動関数を、独立粒子近似を超える精度で取り扱う必要がある。本

論文では電子相関効果を取り入れた CASSCF 法と MCQDPT2 法から、負イオン・中性錯体で、COT の配位子場効果による多数の低励起状態への分裂が生じることを示した。また負イオン錯体と中性錯体のエネルギー分裂の違いを、中性状態の 4f-配位子間の多体相互作用から説明した。この相互作用は先行研究により、特に前期の中性 Ln(COT)<sub>2</sub> の電子基底状態で重要となることが知られていた[1]。同じ既約表現 e<sub>2u</sub> に属する 4f-π 電子間の多体相互作用により、一部の中性状態は形式電荷 Ln<sup>3+</sup>(COT<sup>1.5-</sup>)<sub>2</sub> で与えられる主配置 4f<sub>e<sub>2u</sub></sub><sup>n</sup>π<sub>e<sub>2u</sub></sub><sup>3</sup> と形式電荷 Ln<sup>4+</sup>(COT<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> で与えられる副配置 4f<sub>e<sub>2u</sub></sub><sup>n-1</sup>π<sub>e<sub>2u</sub></sub><sup>4</sup> の混合を示し、安定化する。この配置混合は特定の 4f 電子配置と特定のスピンの状態に関して許容される。Sm ~ Ho 錯体の負イオン光電子スペクトルに現れた X ピークの分裂は、スピン軌道相互作用を考慮しない場合、これらの錯体の低スピン終状態のみ配置混合を示すため、低スピン終状態と高スピン終状態の 0.1~0.2 eV のエネルギー差が生じることから説明された。測定されたピーク分裂の大きさはランタノイドの原子番号の増加に伴い減少する傾向を示したが、計算でも同様の傾向が得られた。先行研究では、4f-配位子間の相互作用はランタノイドの原子番号の増加に伴い、4f 軌道の内殻性が強まることで減少すると指摘されていた[1]。本研究では実際に配置混合の強度を計算し、Ln<sup>4+</sup>型の副配置の混合は後期ランタノイドにかけて減少することを示した。

一般にランタノイド系の電子状態は、配位子場に比べスピン軌道相互作用の効果を強く受けるため、X ピークの分裂に関しては、スピン軌道相互作用を考慮した SO-MCQDPT 法による評価も行った。SO-MCQDPT 法による X ピークは、Nd, Sm を除く Ce~Ho 錯体で測定されたスペクトルをよく再現し、また Er, Tm 錯体でも X ピークの分裂が電子的要因によって生じる可能性を示した。Er, Tm 錯体の高エネルギー側のピークは、電子脱離に伴う COT 環の振動励起に起因する振動構造と重なることが予想され、高分解能の装置を使えば振動構造と分離して観測できる。またランタノイド系のエネルギー準位に対し、スピン軌道相互作用は通常配位子場効果よりも重要な摂動項として扱われるものの、X 状態の垂直脱離エネルギーに対しては支配項とならないことを示した。これは電子脱離の起こる配位子 COT 部位のスピン軌道相互作用が無視できることから、負イオン始状態・中性終状態におけるスピン軌道相互作用はこれらのエネルギーを同程度シフトさ

せ、そのエネルギー差として与えられる垂直脱離エネルギーでは打ち消されるためである。

X ピークの分裂は中性  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  錯体の 4f-配位子間相互作用を直接観測した興味深い例である。先行研究により、Ce, Nd, Tb, Yb 錯体の電子基底状態や低励起状態における 4f-配位子間相互作用は計算されていた[1,2]が、本研究では全ランタノイドの中性錯体について、電子基底状態に加え、低励起状態における 4f-配位子間相互作用を調査した。光遷移過程には電子基底状態だけでなく励起状態も関与するため、本研究で得られた知見はランタノイド-COT 錯体の光学的な性質を考える上で応用可能と考えられる。

#### 参考文献

[1] W. Liu, M. Dolg, P. J. Chem. Phys. 107 (1997) 3584.

[2] W. Liu, M. Dolg, P. Fulde, Inorg. Chem. 37 (1998) 1067.

補遺. VDE の基底関数依存性

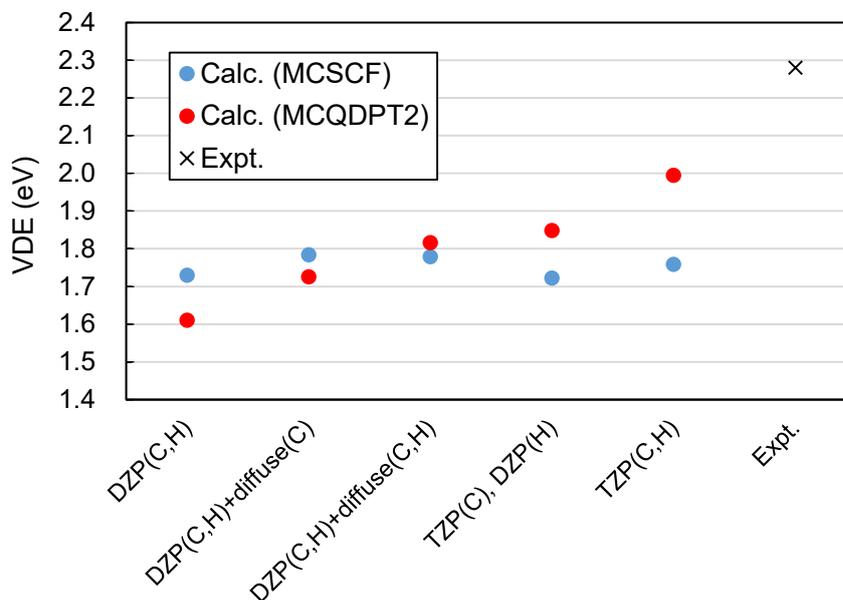


図 A1.  $\text{Tm}(\text{COT})_2^-$  の VDE の基底関数依存性。Tm には 4f 電子を内殻に含める 4f core ECP と対応する基底関数(7s6p5d)/[5s4p3d]を用い、COT 部分の基底関数を DZP (Polarized Double-Zeta, 本文中の D95(d)と同一) から TZP (Polarized Triple-Zeta) まで変化させている。diffuse(C)と diffuse(C,H) はそれぞれ、diffuse 関数を C 原子のみに追加、C, H 原子両方に追加することを示す。

VDE の実験値は負イオン  $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$  と中性  $\text{Ln}(\text{COT})_2$  のエネルギー差であり、COT からの電子脱離のエネルギーに対応する。負イオン状態では中性状態に比べ、COT の分子軌道がより広がった状態にあり、この傾向は特に電子脱離の起こる HOMO  $e_{2u}$  で顕著である。また 1 つの電子を余分に持つ負イオン状態では、COT の価電子はより大きな相関エネルギーを持つ。したがってこれらの電子数の違いの効果を十分評価する基底関数を用いることで、VDE の過小評価を改善できる。

図 A1 は  $\text{Tm}(\text{COT})_2^-$  について、COT 部分の基底関数を拡張すると VDE が変化する様子を表す。特に MCQDPT2 法では VDE の大幅な改善が見られる。動的電子相関を評価する MCQDPT2 法では、diffuse 関数の追加や価電子部分の基底の拡張により、負イオン・中性状態のエネルギー差に含まれる COT  $\pi$  電子の分極効果と動的電子相関の取り込みが改善し、VDE の計算精度が向上する。一方、静的電子相関のみ取り込む MCSCF 法ではこのような改善は見られない。

このように COT 部分の基底関数の改良により、VDE の絶対値自体は大幅に変化するものの、第 5 章・第 6 章で議論しているピーク分裂は主に静的電子相関に起因する中性状態のエネルギー差であるため、動的電子相関の精度には影響されない。表 A1 に  $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$  の VDE とピーク分裂値の COT 部分の基底関数依存性を示す。COT 部分の基底関数を拡張すると、動的電子相関を取り込む MCQDPT2 法と SO-MCQDPT 法では VDE の絶対値が改善する一方、ピーク分裂の値はほとんど変化しない。

表 A1.  $\text{Gd}(\text{COT})_2^-$  の VDE とピーク分裂値の COT 部分の基底関数依存性。高スピン・低スピン終状態に対応する VDE をそれぞれ VDE(HS), VDE(LS) とする。比較のため DFT 計算の結果を示した。DFT 計算では電子相関効果を汎関数を通じて取り込むため、VDE の絶対値の定量評価に優れており、その基底関数依存性は小さい。

計算手法	COT の基底	VDE (HS)	VDE (LS)	分裂値
DFT (B3LYP)	DZP <sup>a</sup>	2.448	2.333	0.115
	DZPD <sup>b</sup>	2.631	2.515	0.116
	TZP <sup>c</sup>	2.612	2.493	0.119
SA-CASSCF	DZP <sup>a</sup>	1.856	1.783	0.073
	DZPD <sup>b</sup>	1.909	1.835	0.073
	TZP <sup>c</sup>	1.841	1.764	0.078
MCQDPT2	DZP <sup>a</sup>	1.577	1.362	0.215
	DZPD <sup>b</sup>	1.803	1.587	0.216
	TZP <sup>c</sup>	1.821	1.598	0.223
SO-MCQDPT	DZP <sup>a</sup>	1.712	1.508	0.204
	DZPD <sup>b</sup>	1.778	1.572	0.205
	TZP <sup>c</sup>	1.914	1.700	0.214
実験		2.49	2.33	0.16

<sup>a</sup> C 原子 : (9s5p1d)/[4s2p1d], H 原子 : ((4s)/[2s])

<sup>b</sup> C 原子 : (9s6p1d)/[4s3p1d], H 原子 : (5s1p)/[3s1p]

<sup>c</sup> C 原子 : (10s6p2d1f)/[5s3p2d1f] (P. L. Barbieri, P. A. Fantin, and F. E. Jorge, Mol. Phys. 104 (2006) 2945), H 原子 : ((4s)/[2s])

## 謝辞

本論文は著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学研究科基礎理工学専攻教授藪下聡先生の指導のもと行った研究の成果をまとめたものである。藪下先生には本研究の遂行にあたり、終始暖かく丁寧な御指導御支援をいただいた。卒業研究から後期博士課程にかけての著者の六年に亘る研究生活を親身に支えてくださった藪下先生に、深謝いたします。同専攻教授中嶋敦先生には、学位論文審査において副査として御助言いただくと共に、様々な機会でご本研究遂行にあたっての御指導御討論をいただいた。ここに深謝の意を表す。同専攻教授佐々田博之先生、ならびに同専攻教授吉岡直樹先生には、副査として御助言いただくと共に、本論文の細部に渡り丁寧な御指導をいただいた。ここに深謝の意を表す。本専攻理論化学研究室の各位には、本研究遂行にあたり、日頃より有益な御討論御助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。