

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

# 主 論 文 要 旨

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	中 條 恵理華
主 論 文 題 目： 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				
(内容の要旨) ランタノイド (Ln) 錯体の電子状態の理論解析には多くの課題が山積している。これは主に、内殻軌道でありながら開設となる 4f 殻で複雑化している電子相関効果、スピン軌道 (SO) 相互作用、配位子場分裂などの理論的扱いの困難に起因する。本研究は八員環有機分子シクロオクタテトラエン (COT) を配位子とするビス（シクロオクタテトラエン）ランタノイド錯体 Ln(COT) <sub>2</sub> の電子状態解析を行ったものである。本塾化学科中嶋研究室で気相合成・測定された Ln(COT) <sub>2</sub> の負イオン光電子スペクトルには、顕著なランタノイド依存性が見出されている。本論文では中心ランタノイド金属の電子構造および Ln-COT 間結合距離の違いが錯体の電子状態に反映されると考え、負イオン始状態・中性終状態の電子状態に関するランタノイド依存性を、理論化学の手法を用いて解析した。 第一章では、ランタノイドと COT、Ln-COT 錯体の電子構造を概説した。また錯体の電子状態を理解する上で必要な群論の基礎事項を説明した。 第二章では、Ln(COT) <sub>2</sub> 錯体の負イオン光電子スペクトルの測定結果を、光電子スペクトルの理論と共に述べた。 第三章では、光電子スペクトルの理論計算手法として Koopmans の定理、配置間相互作用 (CI) 法、摂動論を説明した。CI 法と摂動論の詳細として、本研究で用いた完全活性空間自己無撞着 (CASSCF) 法、多配置擬縮重二次摂動 (MCQDPT2) 法、および SO-MCQDPT 法を説明した。 第四章では、負イオン光電子スペクトルの垂直脱離エネルギー (VDE) に Koopmans の定理を適用し、負イオン Ln(COT) <sub>2</sub> における金属-配位子間の軌道相互作用を解析した。この錯体は強いイオン結合性を持つにも関わらず、この価電子軌道は、顕著な金属-配位子間軌道相互作用を示し、これは VDE のランタノイド依存性に反映される。二次摂動論による分析から、錯体内の強い静電相互作用、ランタノイド収縮、配位子軌道間の相互作用などの様々な因子が、軌道相互作用のランタノイド依存性に影響していることを明らかにした。 第五章では、Sm から Ho にかけての中期ランタノイド錯体の負イオン光電子スペクトルだけに現れる X ピークの分裂を解析した。CASSCF 法と MCQDPT2 法によるスペクトルの計算から、このピーク分裂が中性 Ln(COT) <sub>2</sub> における特殊な 4f-配位子間相互作用に起因することを示した。特に X ピーク分裂の有無が負イオン始状態の 4f 電子配置に関連することを明らかにし、また分裂幅に対する 4f 軌道のエネルギーと空間的拡がりのランタノイド依存性の影響を議論した。 第六章では、SO-MCQDPT 法による X ピークの計算結果を示し、第五章で議論したピーク分裂に対するスピン軌道相互作用の影響を分析した。 第七章では、以上の議論に関する結論を述べた。				

# SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

<p>School School of Fundamental Science and Technology</p>	<p>Student Identification Number</p>	<p>SURNAME, First name NAKAJO, Erika</p>
<p><b>Title</b></p> <p>Theoretical study of lanthanide dependence observed in the anion photoelectron spectra of bis(cyclooctatetraene)lanthanide complexes.</p>		
<p><b>Abstract</b></p> <p>Many challenges abound in theoretical analysis on the electronic structure of Lanthanide (Ln) complexes. This is mainly due to the difficulty of theoretical treatment of the complicated electron correlation effect, spin-orbit (SO) interaction, and ligand field splitting of the core-like 4f open-shell. This thesis contains an electronic state analysis of bis(cyclooctatetraene)lanthanide complexes <math>\text{Ln}(\text{COT})_2</math> with COT (=cyclooctatetraene, eight-membered ring organic molecule) ligands. The anion photoelectron spectra (PES) of the complexes synthesized in the gas-phase were measured in the Nakajima laboratory at the chemistry department, Keio Univ, and a significant Ln dependence was found in the PES. In this thesis, the author assumed that the differences in the electronic structure of the central Ln metal and the Ln-COT bond length are reflected in the electronic structure of the complexes, and analyzed the Ln dependence of the initial anion and final neutral states by means of theoretical chemistry.</p> <p>In chapter 1, the electronic structures of Ln, COT, and the Ln-COT complexes are overviewed. The fundamental concepts of group theory which are essential to understanding the electronic state of the complexes are also reviewed.</p> <p>In chapter 2, the measured anion PES of <math>\text{Ln}(\text{COT})_2</math> are explained along with the theory of the photoelectron spectroscopy.</p> <p>In chapter 3, as the theoretical calculation methods of PES, Koopmans' theorem, the configuration interaction (CI) method, and the perturbation theory (PT) are reviewed. For more details on the CI method and PT, the complete active space self-consistent field (CASSCF), the second-order multiconfiguration quasi-degenerate perturbation (MCQDPT2), and the SO-MCQDPT methods which are used in the thesis are explained.</p> <p>In chapter 4, Koopmans' theorem is applied to the vertical detachment energies (VDEs) of the anion PES, and the metal-ligand orbital interaction of the anion <math>\text{Ln}(\text{COT})_2^-</math> is analyzed. Regardless of the strong ionic bonding character of the complexes, these valence MOs show a significant metal-ligand orbital interaction, and it is reflected in the Ln dependence of the VDEs. By a second-order perturbation analysis, it was found that several factors including the strong intra-complex electrostatic interaction, Ln contraction, interligand orbital interaction affect the Ln dependence of the orbital interaction.</p> <p>In chapter 5, the splitting of the X peaks, appears only in the middle Ln (Sm-Ho) complexes is analyzed. From the CASSCF and MCQDPT2 calculations on the PES, it is shown that the peak splitting originates from a particular 4f-ligand interaction in the neutral <math>\text{Ln}(\text{COT})_2</math>. Especially, it was revealed that the presence or absence of the splitting depends on the 4f electron configuration in the initial anion state, and the effect of the energy and spatial extent of the 4f orbitals on the magnitude of the splitting is discussed.</p> <p>In chapter 6, the results of the SO-MCQDPT calculation on the X peaks are shown and the SO effect on the peak splitting discussed in chapter 5 is analyzed.</p> <p>In chapter 7, the overall results of the above discussion are summarized as conclusion.</p>		

