

(名古屋市・システム自然科学¹、九大院・理²)○和佐田(筒井) 祐子¹、渡辺 祥弘²、中野 晴之²、館脇 洋¹

【はじめに】ランタニド(Ln, La~Lu)は配位構造や酸化状態などの化合物中での挙動が互いによく似ているものの、各元素に特徴的な光学的、磁気的な性質を有し、無機蛍光体や磁石などに広く利用されている。これらの性質は、ランタニドの価電子の 4f、5d および 6s 軌道への占有状態に依存する。一フッ化物では、ランタニドは一価陽イオンとしてふるまい、 $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 、 $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ および $(4f)^n(6s)^1$ のいずれかの電子配置が基底状態として知られている。また、4f、5d および 6s 軌道の占有状態が異なった低い励起状態が多数存在する。このため、分子軌道法計算による電子状態の解析には、相対論効果や電子相関を考慮する必要のあることが指摘されている。

これまで我々は CeF の基底状態や低い励起状態の電子状態計算を行ってきた。CeF の基底状態の電子配置は $Ce(4f)^1(5d)^1(6s)^1F(2p)^6$ である。三つの Ce 価電子の電子配置について以下の四点が明らかになっている。1) 6s 電子は 1 から 2 個である。2) 6s と 5d 電子の合計は 2 個を越えない。3) 5d スピノールの占有については $e_{3/2}(5d_-) < e_{5/2}(5d_+) < e_{1/2}(5d_-)$ の順に高エネルギー状態になる。4) 4f 軌道では 4f が占有されると安定になる。また、結合長や振動数について以下のことが明らかになっている。1) 6s 電子が多いと結合が短かつ振動数が大きくなる(結合が固い)。2) $e_{1/2}(5d_-)$ が占有されると結合が緩くなる。3) 4f 電子の全角運動量の分子軸成分の構造への影響は 5d ほど顕著ではない。これらの傾向はランタニドの 4f、5d 電子と F の孤立電子対との反発の影響で説明された。また、4f、5d 電子が Ce 上に局在し、Ce—F 結合のイオン結合性が高いことが示された。

本研究では、一フッ化ランタニドの基底状態を相対論的分子軌道法により解明し、一価のランタニドの基底状態の電子配置を決定する要因を非経験的分子軌道法によって明らかにする。

【計算方法】LnF 分子の基底状態および低い励起状態を、対称性を $C_{\infty v}$ として渡辺らの reduced frozen-core approximation (RFCA) による Dirac-Coulomb ハミルトニアンを用いた Dirac-Fock-Roothaan (DFR) 法で計算した。RFCA では内殻と原子価軌道を分ける必要がある。原子価部分を Ln の $5p_{\pm}$ 、 $5d_{\pm}$ 、 $6s_{\pm}$ および $4f_{\pm}$ と F の $2s_{\pm}$ 、 $2p_{\pm}$ とした。Ln の基底関数には、古賀らによる (25s18p15d10f) 相対論基底関数を用い、 $6s_{\pm}$ に対する 2 個の p_{\pm} 型分極関数および $4f_{\pm}$ に対する 1 個の g_{\pm} 型分極関数を加えた。F の基底関数には古賀らによる (12s8p) 相対論基底関数を用い、 d_{\pm} 型分極関数を 2 個加えた。LnF の結合長は 3.6~4.0 a.u. の間に分布している。ここでは、多種の電子配置を扱うために結合長を便宜的に 4.0 a.u. に固定した。DFR 計算では、電子配置は $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 、 $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ および $(4f)^n(6s)^1$ を仮定し、 $4f_{\pm}$ スピノールに優先して電子を占有させた。また、4f 電子についての閉殻が最大数および最小数の配置についてのみ考慮した。各タイプの最低エネルギーを与える DFR 波動関数を用いて、Ln 価電子スピノールを含む 13 軌道についての CAS-CI 計算を行ない、最低エネルギー状態を求めた。また、Mulliken 密度解析を行って結合状態の解析を行った。

【結果および考察】DFR 計算による LnF 分子の基底状態の電子配置を結晶場理論および pseudo-potential を用いた SDCI による報告とともに表 1 に示す。La~Nd は $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ 型、Pm は $(4f)^n(6s)^1$ 型、Sm~Lu では $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 型である。また、Pm~Dy については閉殻が最大数になるときに安定になる。すなわち、原子番号が小さいランタニドでは 5d 軌道が占有されやすいのに対し、原子番号が大きいランタニドでは 6s 軌道に二個の電子が入りやすい。これらの結果は、結晶場理論による計算結果とよ

く似た傾向を示す。また、他の方法では Nd から Eu および Yb で確認されている $(4f)^n(6s)^1$ 型の基底状態は RFCA-DFR では PmF のみで確認された。

表 1 RFCA-DFR による LnF の基底状態

Ln	character	valence GAOP on Ln				charge	LFT ¹⁾ character	SDCI ²⁾ character
		Ln(s)	Ln(p)	Ln(d)	Ln(f)			
La	$(6s_+)(5d_-)$	0.85	0.13	1.02	0.00	+0.69		$(6s)^2*$
Ce	$(6s_+)(5d_-)(4f_-)$	0.85	0.14	1.01	1.00	+0.70	$(4f)(5d)(6s)$	$(4f)(6s)^2$
Pr	$[(4f_-)(6s_+)](5d_-)(4f_-)$	0.85	0.14	1.02	2.00	+0.71	$(4f)^2(5d)(6s)$	$(4f)^2(6s)^2$
Nd	$[(4f_-)(6s_+)][(4f_-)(5d_-)](4f_-)$	0.85	0.14	1.02	3.00	+0.71	$(4f)^4(6s)$	$(4f)^3(6s)^2$
Pm	$[(4f_-)(6s_+)](4f_-)^2(4f_-)^2$	0.85	0.13	0.03	4.97	+0.74	$(4f)^5(6s)$	$(4f)^5(6s)$
Sm	$[(6s_+)^2(4f_-)](4f_-)^2(4f_-)^2$	1.73	0.11	0.17	4.99	+0.69	$(4f)^6(6s)$	$(4f)^6(6s)$
Eu	$[(4f_-)^2(6s_+)^2](4f_-)^2(4f_-)^2$	1.74	0.11	0.16	5.99	+0.69	$(4f)^7(6s)$	$(4f)^7(6s)$
Gd	$[(4f_-)^2(6s_+)^2](4f_-)^2(4f_-)^2(4f_+)$	1.75	0.11	0.15	6.99	+0.69	$(4f)^7(6s)^2$	$(4f)^7(6s)^2$
Tb	$[(4f_-)^2(6s_+)^2](4f_-)^2(4f_-)^2(4f_+)^2$	1.75	0.11	0.14	7.99	+0.69	$(4f)^8(6s)^2$	$(4f)^8(6s)^2$
Dy	$[(4f_-)^2(6s_+)^2][(4f_-)^2][(4f_-)^2(4f_+)](4f_+)^2$	1.76	0.12	0.14	8.99	+0.69	$(4f)^9(6s)^2$	$(4f)^9(6s)^2$
Ho	$[(4f_-)^2(6s_+)^2(4f_+)][(4f_-)^2(4f_+)][(4f_-)^2(4f_+)](4f_+)$	1.77	0.12	0.12	9.99	+0.69	$(4f)^{10}(6s)^2$	$(4f)^{10}(6s)^2$
Er	$[(4f_-)^2(4f_+)^2(6s_+)^2][(4f_-)^2(4f_+)][(4f_-)^2(4f_+)](4f_+)$	1.78	0.12	0.11	10.98	+0.69	$(4f)^{11}(6s)^2$	$(4f)^{11}(6s)^2$
Tm	$[(4f_-)^2(6s_+)^2(4f_+)][(4f_-)^2(4f_+)^2][(4f_-)^2(4f_+)^2](4f_+)$	1.79	0.12	0.10	11.99	+0.69	$(4f)^{12}(6s)^2$	$(4f)^{12}(6s)^2$
Yb	$[(4f_-)^2(4f_+)^2(6s_+)^2][(4f_-)^2(4f_+)][(4f_-)^2(4f_+)^2](4f_+)^2$	1.79	0.12	0.10	12.99	+0.69	$(4f)^{14}(6s)$	$(4f)^{14}(6s)$
Lu	$(6s_+)^2(4f)^{14}$	1.78	0.13	0.10	13.99	+0.70		

1) A. L. Kaledin, M. C. Heaven, R. W. Field, and L. A. Kaledin *J. Mol. Spectrosc.*, 179, 310 (1996).

2) M. Dolg and H. Stoll *Theor. Chim. Acta.*, 75, 369 (1989). pseudopotential を用いた SDCI. *は森山らによる。

Mulliken 密度解析による Ln の電荷は、表中の基底状態および今回計算したすべての状態について +0.67~+0.76 であり、イオン結合性が高い。同じ Ln 上の電荷は、 $(4f)^n(6s)^1$ 型 > $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ 型 > $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 型の順であることが見いだされ、占有されているスピノールの全角運動量の分子軸成分や閉殻の数に依存しない。また、すべての LnF 分子の価電子の分子スピノールは $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ および $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 型の状態ではランタニド上に局在化する傾向が強いが、Sm よりも原子番号が大きい $(4f)^n(6s)^1$ 型の状態では 4f 軌道と F の 2p 軌道が顕著に混合している。

$(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ 型の最安定状態についての被占軌道のスピノールエネルギーを図に示す。原子番号の増加に対し、4f スピノールエネルギーは急速に低下するが、 $6s_+$ のスピノールエネルギーの変化は緩やかである。同様の傾向は、 $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 型の状態でもみられる。しかし、 $(4f)^n(6s)^1$ 型では、4f スピノールエネルギーが高く、原子番号が大きいランタニドでは F の孤立電子対とほぼ同じスピノールエネルギーになる。

自由 Ln^+ イオンでは $(4f)^n(6s)^1$ 配置が基底状態になりやすいが、原子番号が大きい Ln はフッ化物中で $(4f)^{n-1}(6s)^2$ になりやすい。原子核近傍に集中する 4f 電子は、6s 電子よりも F の静電斥力の影響を受けやすい。このため、 $(4f)^n(6s)^1$ 配置は $(4f)^{n-1}(6s)^2$ に比べて不安定になりやすいと考えられる。 $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 、 $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ および $(4f)^n(6s)^1$ の各状態のエネルギーのより定量的な比較のため、CAS-CI 計算を行う予定である。

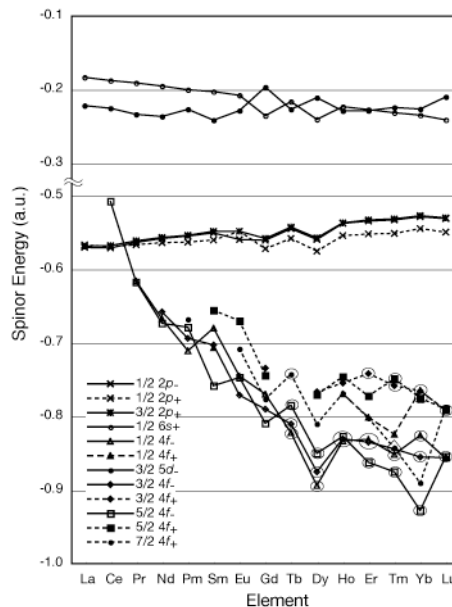


図 1 $(4f)^{n-1}(5d)^1(6s)^1$ のスピノールエネルギー