

## 2P069 相対論的モデル内殻ポテンシャルによる ランタノイド二原子分子 LnX ( Ln=Ce, Gd, Yb, X=H, O, F ) の 電子状態計算

○塚本 晋也<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>2</sup>, 舘脇 洋<sup>3</sup>, 三好 永作<sup>1</sup>

九大院総理工<sup>1</sup> アイオワ州立大学<sup>2</sup> 名市大院・自然<sup>3</sup>

### [背景]

ランタノイド化合物は、空間的に広がり少ない 4f 軌道の不完全充填のために、鋭いピークを持つ f-f 遷移やスピンのカップリングによる磁性の発現など様々な特性を有する。ランタノイド原子を含む二原子分子については、過去に実験的および理論的研究が多数あるが、5s5p 軌道に遮蔽された 4f 軌道の電子配置を実験で推定することは非常に難しく、電子状態の帰属にしばしば誤りがある。またランタノイド化合物の電子状態計算は、相対論効果と電子相関を同時に含む計算を行う必要があり困難である。そのため *ab initio* 計算での先行研究の報告例も少ない[1,2]。そこで本研究では、価電子軌道に自然な原子価軌道の節を持つことで高精度である相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法[3]を用いて、LnX (Ln= Ce, Gd, Yb, X = H, O, F)について高精度な電子相関を含む電子状態計算を行いスペクトル定数の比較と化学結合の解析を目的に研究を行った。計算方法は CASSCF, CASPT2, 及び MRMP2 を使い、静的および動的電子相関の両者を取り込んだ。計算プログラムとしては、MOLCAS 及び GAMESS を用いた。

### [計算方法]

基底函数には、Ce, Gd, Yb 原子に対して及び MCPtzp(8811/6121/315/622/3)を用い、H 原子にはガウス型函数セット tzp(411/21/2)、F, O 原子には MCPtzp(211/211/21/2)を用いた。LnO に対しては Ln 原子に 3 個の d 函数、O 原子に diffuse な s,p,d 函数を 1 個ずつ加えた。静的電子相関を考慮するため、Gd, Yb では 4f 軌道と 6s 軌道、Ce では 4f, 5d, 6s 軌道を、H は 1s 軌道、F,O は 2p 軌道を各々活性空間に取って CASSCF を行った。また価電子軌道の電子を全て動的相関に加え CASPT2, MRMP2 計算を行った。

### [結果と考察]

表.1 に LnF (Ln = Ce, Gd, Yb)の平衡核間距離と振動数、イオン化エネルギーを示す。実測値と非常によく対応が取れていることが分かる。図.1 に YbO および YbF の結合性軌道、(非)結合性軌道、表.2 に YbX (X = H, O, F)の overlap population, 結合次数、表.3 に YbO と YbF の MO 係数の比較、表.4 に LnF と LnO (Ln = Ce, Gd, Yb) の Mulliken 電荷解析の結果を示す。YbO と GdO を比較すると YbO, GdO 共に  $(2p\sigma+5p\sigma)^2$  と  $(2p\pi+5p\pi)^2$  の共有結合性軌道を形成するが、GdO の方が結合に関与する 5d 軌道の population が大きいため (表.4)、より共有結合性が大きい。YbO と YbF を比較すると、YbO の方が共有結合に関与する 5d 軌道の population が大きく (表.4)、結合次数、overlap population の値も大きい (表.2)。表.3 から 5d 軌道の MO 係数を比較すると、YbO の方が 5d 軌道の MO 係数が大きく、結合への寄与が大きいことが分かる。また図.1 から、結合性軌道、 $2p\sigma 5p\sigma$  の軌道の重なり、及び  $2p\pi 5p\pi$  の軌道の重なりを比較すると、YbO の方が YbF よりも大きい。このことから YbO が YbF よりも共有結合性が大きいことが示唆される。当日発表では CASPT2, MRMP2 計算の結果も報告する。

### 参考文献

- [1] M. Dolg *et al.* *Chem. Phys.*, **165**, 21-30, (1992).
- [2] G. Hong *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **334**, 396-402, (2001).
- [3] Y. Sakai *et al.* *THEOCHEM*, **451**, 143-151, (1998). E. Miyoshi *et al.* *J. Chem. Phys.* **122**, 074104 (2005).

表.1 LnF (Ln = Ce, Gd, Yb) の平衡核間距離と振動数、イオン化エネルギー

molecule	ground state	method	main configuration	weight	bond length /Å	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	I.P/eV
CeF	$^4\text{H}$	CASSCF	$(4f\phi)^1(5d\delta)^1(6s\sigma)^1(2p\sigma 5d\sigma)^2(2p\pi 5d\pi)^4$	0.96	2.101	534	4.91
					exp.	2.069	544
GdF	$^8\Sigma^-$	CASSCF	$(4f)^7(6s\sigma)^1(2p\sigma 5d\sigma)^2(2p\pi 5d\pi)^4$	1.00	1.997	603	5.63
					exp.	1.962	607
YbF	$^2\Sigma^+$	CASSCF	$(4f)^{14}(6s\sigma)^1(2p\sigma 5d\sigma)^2(2p\pi 5d\pi)^4$	1.00	2.069	495	5.33
					exp.	2.016	502

表.2 YbX (X = H, O, F) の overlap population と結合次数

	overlap	結合次数
YbH	0.527	0.733
YbO	0.345	1.308
YbF	0.197	0.455

表.3 YbO と YbF の MO 係数

	YbO	YbF
5d $\sigma$	0.40	0.31
5d $\pi_x$	0.31	0.12
5d $\pi_y$	-0.31	-0.12
2p $\sigma$	-1.09	-1.21
2p $\pi_x$	1.18	1.20
2p $\pi_y$	-1.18	-1.20

表.4 LnF と LnO (Ln = Ce, Gd, Yb) の Mulliken 電荷解析

CeF	Ce: $(4f)^{1.07}(5d\sigma)^{0.23}(5d\pi)^{0.16}(5d\delta)^{0.99}(6s)^{0.87}(6p)^{0.11}$	F: $(2s)^{1.96}(2p)^{5.61}$
GdF	Gd: $(4f)^{7.04}(5d\sigma)^{0.25}(5d\pi)^{0.14}(6s)^{1.79}(6p)^{0.14}$	F: $(2s)^{1.96}(2p)^{5.67}$
YbF	Yb: $(4f)^{14.00}(5d\sigma)^{0.10}(5d\pi)^{0.11}(6s)^{0.88}(6p)^{0.18}$	F: $(2s)^{1.96}(2p)^{5.77}$
CeO	Ce: $(4f)^{1.23}(5d\sigma)^{0.51}(5d\pi)^{0.52}(6s)^{0.90}(6p)^{0.15}$	O: $(2s)^{1.96}(2p)^{4.71}$
GdO	Gd: $(4f)^{7.07}(5d\sigma)^{0.48}(5d\pi)^{0.56}(6s)^{0.83}(6p)^{0.18}$	O: $(2s)^{1.96}(2p)^{4.93}$
YbO	Yb: $(4f)^{13.98}(5d\sigma)^{0.24}(5d\pi)^{0.42}(6s)^{0.26}(6p)^{0.11}$	O: $(2s)^{1.89}(2p)^{5.09}$

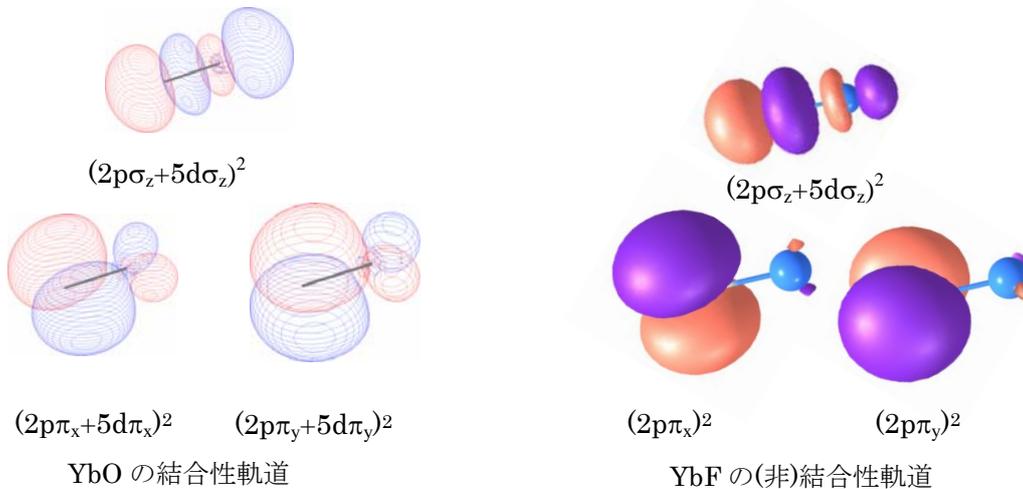


図.1 YbO, YbF の結合性軌道、及び(非)結合性軌道