

CeH の基底状態および低い励起状態の相対論効果を考慮した全電子計算

(北大院理) ○後藤祐里、野呂武司、中山哲、武次徹也

【序】

希土類元素を含む物質は、光通信、医療、触媒など、広い分野で注目を集めており、水素吸蔵合金や永久磁石などにも使われている。本研究では、最も簡単な化合物である希土類水素化物 CeH の電子状態に注目して計算を行った。この系については、これまで内殻の電子をポテンシャルとして扱う計算は行われているが、全電子をあらわに考慮した計算は行われていない。

希土類系列の基底電子配置は $[\text{Xe}]4f^n 5d^1 6s^2$ あるいは $[\text{Xe}]4f^{n+1} 6s^2$ である。前者は ^{57}La , ^{58}Ce , ^{64}Gd , ^{71}Lu の4元素で、後者はそれ以外の10元素である。ATOMCIによって求めた Gd の基底状態での軌道関数を見ると(図1)、4f軌道はかなり内側にあり結合には関与しないことが理解できる。最も外側の6s軌道はすでに電子が2つ占有しているため、電子が1つ遷移して半占有にならなければ結合を作ることができない。基底電子配置を考慮すると、5d_σ軌道が水素の1s軌道との結合に関与することが予想される。

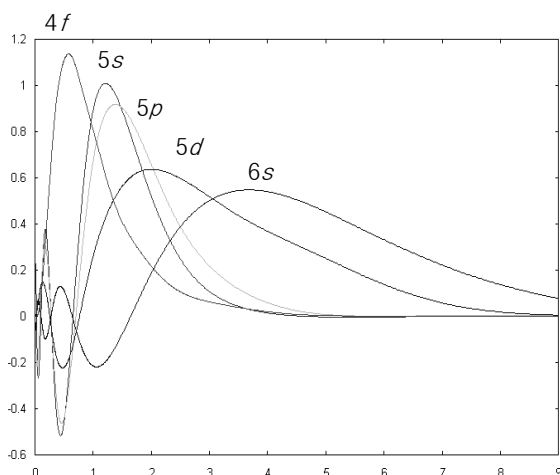


図1. Gd の軌道関数

希土類原子、分子共にエネルギー的に近接した多くの状態が存在し、理論的研究を困難にしている。また電子相関を考慮する際は内殻の5s, 5p軌道の相関も含めなくてはならず、相対論の効果も考慮しなくてはならない。

【方法】

本研究では、CeHの2重項および4重項を計算対象とした。2重項の電子配置は $4f^1 (5d_{\sigma}-H_{1s})^2 6s^2$ であり、7つの4f軌道に電子が1つ占有する7つの状態について計算を行った。4重項の電子配置は $4f^1 5d^1 (5d_{\sigma}-H_{1s})^2 6s^1$ であり、7つの4f軌道及び5d_σ以外の4つの5d軌道に1つずつ電子が占有する28配置について計算を行った。使用した基底関数は、Ce原子に対してTZP[8s9p5d3f1g]、H原子に対してTZP[3s2p1d]であり、Tatewakiらのinner shellとSekiyaらのvalence shellおよびcorrelated setを用いた。計算プログラムはMOLCAS 6.4を用い、CASSCF法およびCCSD(T)法による計算を行った。また、

文献との比較のために CASPT2 法による計算も行った。相対論の効果は 3 次の Douglas-Kroll (DK) 近似で考慮し、spin-orbit coupling の計算も行った。

【結果と考察】

CeH(2 重項)の基底状態は $^2\Phi$ であり、spin-orbit coupling を考慮すると $^2\Phi_{5/2}$ が基底状態となった(図 2)。図 2 に示す spin-orbit coupling を考慮した一群の状態について、CCSD(T)法による分光定数は、 $R_e = 1.993\sim 2.002 \text{ \AA}$ 、 $\omega_e = 1461\sim 1481 \text{ cm}^{-1}$ であった。平衡核間距離 R_e は、Pseudopotential を用いた Dolg¹ の結果(1.97~1.99 \AA)と近い結果となった。実験値は振動数のみ報告されているが、計算値は実験値²を約 200 cm^{-1} 上回った。

4 重項に関して、spin-orbit coupling の計算を行ったところ、2 重項よりも平衡核間距離が長く、調和振動数は小さくなった。ポテンシャル曲線は 2 重項と重なっており、4 重項と 2 重項の間での spin-orbit coupling を考慮する必要がある。両者の coupling を考慮した計算については当日報告する。

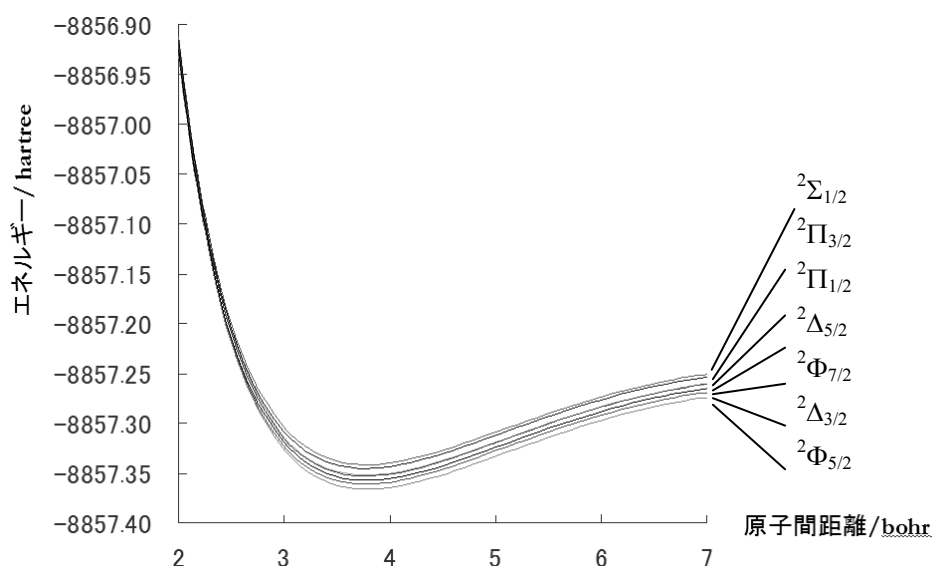


図 2 . CeH(2 重項)のポテンシャルエネルギー曲線(CCSD(T))

表 1. CCSD(T)+SO(spin-orbit coupling)、CCSD(T)、CASPT2 による CeH(2 重項)の分光定数

	全電子			ECP	実験値 ²
	CCSD(T)+SO	CCSD(T)	CASPT2	CASPT2 ¹	
$R_e/\text{\AA}$	1.993-2.002	1.994-2.002	1.973-1.981	1.97-1.99	-
ω_e/cm^{-1}	1460-1481	1476-1482	1532-1538	1423-1478	1271

【参考文献】

- (1) M. Dolg and H. Stoll, *Theor. Chim. Acta* **75**, 369 (1989).
- (2) S. P. Willson and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1640 (2000).