

# 1P134 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法による フッ化ランタニドの電子状態計算

○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> お茶の水大<sup>2</sup> 名市大院・自然<sup>3</sup>

## [背景]

ランタノイド化合物は、半充填 4f 電子に起因する特異な磁性、発光特性が知られ、非常に有用な実用材料である。しかし、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は少ない[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相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法 [3]を用いて、単純な二原子分子であるフッ化ランタニドについて、基底状態の分子軌道計算を行った。計算プログラムとしては、MOLCAS 及び GAMESS を用い、CASSCF 及び CASPT2 により静的および動的電子相関の両者を取り込んだ。

## [計算方法]

基底関数として Ln (Ln = Ce~Yb)原子には、MCPTzp /(8811/6121/315/622/3), F 原子には MCPTzp (211/211/21/2)に 1s1p1d の広がりのある軌道を追加したものを使用した。それぞれの軌道指数は MCPTzp の原子価軌道セットの軌道指数の比から s 0.10291553, p 0.07191795, d 0.25139906 とした。活性空間としては 2 種類のものを使用した。GdF より重い LnF (Ln = Tb-Yb)については 4f 6s 軌道と F の 2p 軌道を全て考慮した 11 軌道を活性空間とし、GdF より軽い LnF (Ln = Ce-Gd)には上記の 11 軌道に更に 3 つの相関軌道を加えた 14 軌道を活性空間として、CASSCF 計算を行った。CASPT2 では Ln 5s, 5p, 4f, 6s, F 2s, 2p のすべての電子動的電子相関を考慮した計算を行なった。

## [計算結果]

表 1 に LnF (Ln = Ce~Gd) の結合長、振動数、イオン化ポテンシャル、解離エネルギーをまとめる。計算値は実測値 [4,5]を精度良く再現出来ていることが分かる。また 4f 軌道の主要な電子配置から、CeF では 4f 電子は F の 2p 軌道からの配位子場を避けるような対称性の 4f<sub>0</sub> 軌道に電子が占有することが分かった。その他の LnF では最大の角運動量を持つような電子対称性に 4f 電子の開殻構造をもつ傾向があることが分かった。また、NdF, PmF を除くフッ化ランタニドはほぼ単一の電子配置を持つ。このことが先行研究で DFT 計算の結果が良いことの一因になっていると考えられる。表 2 に最安定構造での LnF の F 原子の電荷の偏りを示す。原子番号の増加と共に電荷の偏りが大きくなる傾向があることが分かる。また F 原子がほぼ一個の電子を Ln 原子から引き抜き Ln<sup>+</sup>F<sup>-</sup> の電子構造を持つイオン性結合の性質が強いことが示唆される。TbF から YbF までのフッ化ランタニドについても、当日発表する予定である。

表 2. F 原子の電荷の偏り

Ln	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
charge of F	-0.657	-0.795	-0.783	-0.794	-0.813	-0.822	-0.856

表 1. 結合長、振動数、イオン化ポテンシャルと乖離エネルギーの計算値と実測値の比較

molecule	State	method	main configuration	weight	Bond length / Å	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	I.P/eV	B.E/eV
CeF	$^4\text{H}$	CASSCF	$(4f\phi)^1(5d\delta)^1(6s\sigma)^1$	0.96	2.097	545	4.97	8.98
		CASPT2	$(4f\phi)^1(5d\delta)^1(6s\sigma)^1$	0.87	2.056	557	5.60	6.31
		exp.			2.069	544	5.53	
PrF	$^5\text{H}$	CASSCF	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^0(4f\delta)^1(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.97	2.182	515	4.84	6.18
		CASPT2	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^0(4f\delta)^1(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.90	2.126	533	6.35	6.32
		exp.						
NdF	$^6\Pi$		$(4f\sigma)^0(4f\pi)^2(4f\delta)^1(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.35				
			$(4f\sigma)^1(4f\pi)^1(4f\delta)^2(4f\phi)^0(6s\sigma)^1$	0.10				
		CASSCF	$(4f\sigma)^0(4f\pi)^1(4f\delta)^1(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.24	2.191	459	4.81	4.71
			$(4f\sigma)^1(4f\pi)^2(4f\delta)^0(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.27				
			$(4f\sigma)^0(4f\pi)^2(4f\delta)^1(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.32				
		CASPT2	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^1(4f\delta)^2(4f\phi)^0(6s\sigma)^1$	0.09	2.118	592	5.49	5.99
			$(4f\sigma)^0(4f\pi)^1(4f\delta)^1(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.22				
		$(4f\sigma)^1(4f\pi)^2(4f\delta)^0(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.25					
	exp.					4.90	5.65	
PmF	$^7\Pi$		$(4f\sigma)^0(4f\pi)^1(4f\delta)^2(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.31	2.186	461	5.21	5.28
			$(4f\sigma)^1(4f\pi)^1(4f\delta)^1(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.61				
			$(4f\sigma)^0(4f\pi)^1(4f\delta)^2(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.28				
		CASPT2	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^1(4f\delta)^1(4f\phi)^2(6s\sigma)^1$	0.56	2.107	510	5.19	5.93
		exp.						
SmF	$^8\Phi$	CASSCF	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^2(4f\delta)^2(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.97	2.180	452	5.18	5.36
		CASPT2	$(4f\sigma)^1(4f\pi)^2(4f\delta)^2(4f\phi)^1(6s\sigma)^1$	0.88	2.096	508	5.32	5.77
		exp.				5.16	5.81	
EuF	$^9\Sigma^-$	CASSCF	$(4f)^7(6s\sigma)^1$	0.97	2.177	456	5.04	5.08
		CASPT2	$(4f)^7(6s\sigma)^1$	0.78	2.083	518	5.37	5.55
		exp.				493	5.21	5.59
GdF	$^8\Sigma^-$	CASSCF	$(4f)^7(6s\sigma)^2$	0.97	2.026	560	5.42	7.85
		CASPT2	$(4f)^7(6s\sigma)^2$	0.84	1.948	656	6.36	6.84
		exp.				1.962	607	6.16

#### 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).
- [4] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. IV, *Constants of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, (1979).
- [5] L.A. Kaledin *et al.* *J.Mol.Spectro*, **193**, 285-292 (1999).