

CeH_n (n = 1-4)の結合様式と分光定数に関する理論的研究

(北大院理) ○後藤祐里、武次ゆり子、野呂武司、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_n (n=1-4)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 *ab initio* 計算は行われていない。

希土類系列の基底電子配置は[Xe]4fⁿ 5d¹ 6s² あるいは[Xe]4fⁿ⁺¹ 6s² であり、前者は⁵⁷La, ⁵⁸Ce, ⁶⁴Gd, ⁷¹Luの4元素、後者はそれ以外の10元素である。図1にATOMCIによって求めたGdの基底状態での軌道関数を示すが、4f軌道は *valence* の軌道に比べてかなり内側にあり、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_o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。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、理論計算を困難にしている。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。

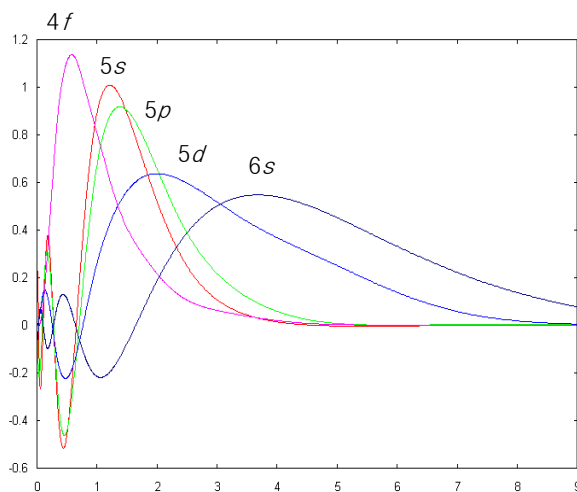


図1. Gdの軌道関数

【方法】

まずCeH_n (n=1-4)に対して Stuttgart-Köln のECPを用いたDFT計算を予備的に行い、各分子の電子配置、スピン多重度、平衡構造、調和振動数を調べた。

次に各分子に対して *ab initio* 全電子計算を行った。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MOLPRO2006を用い、CASPT2法及びCCSD(T)法による計算を行った。CeHについては、2重項の電子配置は4f¹ (5d_o-H1s)² 6s²であり、7つの4f軌道に電子が1つ占有する7つの状態がある。4重項の電子配置は4f¹ 5d¹ (5d_o-H1s)² 6s¹であり、7つの4f軌道及び5d_o以外の4つの5d軌道に1つずつ電子が占有する28配置より、11状態ができる。各スピン多重度に対するポテンシャル曲線を計算した後、スピン-軌道相互作用を計算し、分光定数の計算を行った。

【結果と考察】

DFT 計算では CeH の基底状態は 2 重項であった。実験値² は希ガスマトリックス分光実験で測定された振動数のみ報告されているが、2 重項の計算値はこれとよく一致している(表 1)。

一方、CASPT 法による ab initio 計算では、CeH の基底状態は ⁴H であり、spin-orbit coupling を考慮すると ⁴H_{7/2} が基底状態となった(図 2)。2 重項の基底状態では分光定数は、 $r_e = 1.997 \text{ \AA}$ 、 $\omega_0 = 1457 \text{ cm}^{-1}$ であり、4 重項の基底状態は $r_e = 2.067 \text{ \AA}$ 、 $\omega_0 = 1358 \text{ cm}^{-1}$ であった(表 1)。2 重項の 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。振動数は 2 重項より 4 重項の方が実験値に近い値を示している。

一方 CCSD(T)法による計算では基底状態は 2 重項となったが、分光定数は CASPT2 法とほぼ同じであった。

図 2 からわかるように、2 重項と 4 重項は互いに近接しており、その相対エネルギーは方法によって異なる。また、2 重項と 4 重項で平衡核間距離が異なるため、両状態のポテンシャル曲線の相対的な位置に依存して spin-orbit coupling による相互作用の様子も異なってくる。また、各エネルギー状態が非常に近接しているため、振電相互作用も考慮しなくてはならない。これらの相互作用を考慮して解析した結果、および CeH₂、CeH₃、CeH₄ の結果については当日報告する。

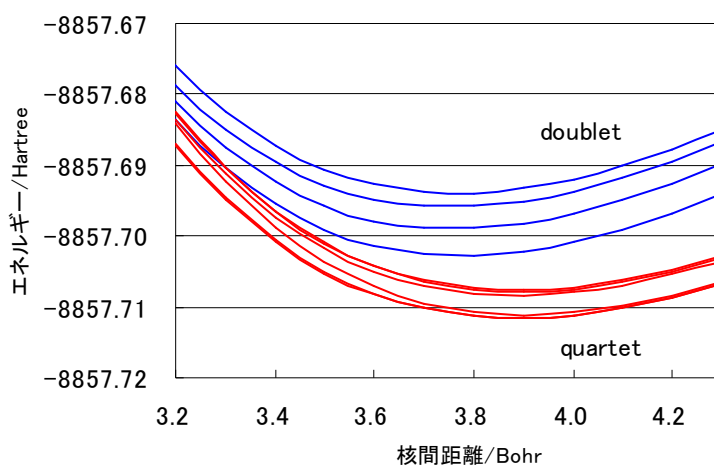


図 2 . CeH のポテンシャルエネルギー曲線

表 1. DFT(ECP)、ab initio CASPT2 による CeH の基底状態の分光定数

	DFT(ECP)		CASPT2(全電子)		SDCI+Q ¹ (ECP)	実験値 ²
	doublet	quartet	doublet	quartet	doublet	
$r_e/\text{\AA}$	2.029	2.116	1.997	2.067	2.056	-
ω_e/cm^{-1}	1261	1346	1493	1392	1375	-
ω_0/cm^{-1}	-	-	1457	1358	-	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).