

2P117

CeX (X = H, F)分子の電子構造と化学結合に関する理論的研究

(北大院総合化学¹, 北大院理²)

近藤 有輔¹, 武次 徹也², 野呂 武司²

Theoretical study on the electronic structure and chemical bond of the CeX (X = H, F) molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University²)

Yusuke Kondo¹, Tetsuya Taketsugu², Takeshi Noro²

[序]

ランタノイド化合物は、発光材料、磁性材料、水素吸蔵材料などの機能性材料として有用であり、多くの実験に基づく研究が報告されているが、ランタノイド元素そのものの電子構造は開殻で複雑であり、全電子を考慮した *ab initio* 計算は少ない。本研究では CeX (X = H, F) 分子の電子構造と化学結合に着目し、全電子をあらわに考慮した電子状態計算を行った。

[方法]

Ce 原子は内殻の 4f と 5d 軌道が開殻であるので N 殻から P 殻までの多数の電子の電子相関を考慮する必要がある。また、Ce は重原子でありスピン-軌道相互作用をはじめとする相対論の効果を無視できない。そこで本研究では、電子相関と相対論効果をともに考慮した Sapporo 基底関数(Ce: Sapporo-DK-TZP-2012; H,F: Sapporo-TZP)を用い、状態平均 MCSCF、MRPT2、そしてスピン-軌道相互作用 CI を行なった。また、一電子分子積分は Douglas-Kroll 近似を用いて相対論の効果を考慮した。使用したプログラムは MOLPRO2010 である。

CeX(X=H, F) の電子構造を $Ce^+([Xe]4f5d6s)$ 、 X^- (閉殻)とすると、 Ce^+ に由来する 4P , 4D , 4F , 4G , 4H から派生する状態が基底状態と低い励起状態に関与すると考えられる。そこでこれらの状態から生じる 35 状態を状態平均 MCSCF で求めた。35 個の状態は、 $^4\Sigma^+$ が 3 個、 $^4\Sigma^-$ が 2 個、 $^4\Pi$ が 5 個、 $^4\Delta$ が 4 個、 $^4\Phi$ が 3 個、 $^4\Gamma$ が 2 個、 4H が 1 個である。 Σ 以外の状態は計算された MCSCF エネルギーは完全に縮退して得られた。これらの状態に対して $Ce(4d,4f,5s,5p,5d,6s)$ 、 $H(1s)$ と $F(2s,2p)$ の電子相関を MRPT2 によって見積もり、この値を用いて MCSCF 波動関数を基底とするスピン-軌道相互作用ハミルトニアンに対角要素を補正した後、対角化して最終的に $35 \times 4 = 140$ 個の解を得た。核間距離(3.6 au-4.2 au)の 7 点の計算から分光定数(平衡結合長、調和振動数、解離エネルギー、励起エネルギー)を求め、実験値および過去の計算との比較を行った。また、得られた分子軌道を解析し結合様式を調べた。

[結果]

CeF の 140 個の解はすべて 2 重に縮退した 70 個の準位であり、約 2 eV の範囲に位置している。基底状態と 9 個の低い励起状態の分光定数の結果を表に示す。

表: Sapporo-DK-TZP による CeF(10 状態)の分光定数

No.	Sym (Ω)	R_e (bohr)		T_0 (eV)		D_e (eV)		ω_e (cm ⁻¹)
	Calc.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.
1	3.5	3.837	3.871	0.000	0.000	6.51	6.03	591.3
2	2.5	3.822		0.090		6.42		579.3
3	4.5	3.834	3.868	0.119	0.087	6.40		581.4
4	0.5	3.844		0.120		6.39		670.6
5	1.5	3.841		0.157		6.36		620.4
6	3.5	3.823		0.194	0.186	6.32		566.6
7	1.5	3.836		0.195		6.32		634.2
8	0.5	3.839		0.222		6.29		568.1
9	2.5	3.838		0.242		6.27		594.3
10	2.5	3.838		0.250		6.26		585.3

計算値と実験値との差の絶対値は、基底状態において、 R_e で 0.034 bohr、 D_e で 0.48 eV であり、 $\Omega = 4.5$ の励起状態においては、 R_e で 0.034 bohr、 T_0 で 0.0032 eV、 $\Omega = 3.5$ の励起状態の T_0 で 0.006eV と、良好な結果を得た。過去に行なわれた舘脇等¹⁾の計算と比較すると、基底状態と $\Omega = 4.5$ の励起状態の実験との一致という点では少し劣っているが、彼等の計算では大きく実験値からずれていた $\Omega = 3.5$ の励起エネルギーでは大きな改善が得られた。スピン-軌道 CI の解のベクターを見ると、基底状態は 4H 、 $\Omega = 4.5$ の励起状態は 4T を主成分として持つ。

CeH の結果は当日報告する。

1) H.Tatewaki, S.Yamamoto, Y.Watanabe, H.Nakano, J.Chem.Phys. 128, 214901(2008)