

**ランタノイド化合物の分光定数算定：
相対論計算に基づく全電子基底系の評価**

(北大院・総合化学¹、北大院・理²) ○近藤有輔¹、小林正人²、野呂武司²、武次徹也²

**Evaluation of spectroscopic constants of lanthanide compounds:
Assessment of all-electron basis sets by relativistic quantum chemical calculation**
(Hokkaido Univ.) ○Yusuke Kondo, Masato Kobayashi, Takeshi Noro, Tetsuya Taketsugu

【序】ランタノイド化合物は特異的な光学的・磁氣的性質を示すため、機能性材料として応用が期待されている。ランタノイド化合物の理論的研究では、相対論的な有効内殻ポテンシャル(ECP)やモデルコアポテンシャル(MCP)を使った密度汎関数理論(DFT)計算がよく行われているが、全電子を考慮した *ab initio* 計算はきわめて少ない。その一因として、これまでに提案されているランタノイド用の全電子基底系が少ないことが挙げられる。本研究では、全電子基底系を評価するため、多参照摂動論と Sapporo-DKH3-*n*ZP-2012 ($n = D, T, Q$)[1]を含む全電子基底系を組み合わせた電子状態計算を行い、ランタノイド化合物として最も単純な2原子分子である CeF の分光定数(平衡結合長、振動数、解離エネルギー、垂直励起エネルギー)を算出した。

【計算詳細】ランタノイド用の全電子基底系として Sapporo-DKH3-*n*ZP-2012, ANO-RCC, SARC-DKH, SARC-ZORA を用いて計算を行った。CeF の基底状態は Ce⁺F のイオン結合性を持ち、Ce の電子配置は[Xe]4f¹5d¹6s¹である。この電子配置から生じる 35 状態に対して、ORMAS-SCF 計算を行った。相対論の効果は 3 次の Douglas-Kroll 近似および spin-orbit CI (SOC)計算によって考慮した。動的電子相関の効果を取り入れるため、SOCI ハミルトニアン行列の対角項を 2 次の多参照 Rayleigh-Schrödinger 摂動論(RSPT2)によるエネルギーで置き換えてから対角化を行った。電子状態計算プログラムには、Molpro2010 を用いた。

【結果】計算により得られた基底状態に対する調和振動数・非調和定数・基本振動数を表 1 に示す。非調和定数はポテンシャルエネルギー曲線を多項式回帰して求めた。Sapporo 基底系では、レベルを上げることにより、調和振動数、非調和定数、基本振動数ともに系統的に実験値に近づく挙動が確認された。基本振動数について実験値と比較すると、Sapporo-DKH3-QZP 基底は誤差が 3.7 cm⁻¹ であり、縮約の長い ANO-RCC 基底の誤差-3.5 cm⁻¹ と同程度である。計算時間は、縮約の短い Sapporo-DKH3-QZP 基底系の方が有意に短く、さらに TZP レベルに落としても誤差は 5.7 cm⁻¹ と大幅には増えない。一方、DFT 計算用に開発された 2 種類の SARC 基底系は、振動数を 15 cm⁻¹ 以上過小評価しており、波動関数理論と組み合わせて用いるのは適切ではないことがわかった。

次に、各計算法で最適化された平衡結合長における垂直励起エネルギーを図 1 に示す。各状態の色は、電子の全角運動量の分子軸射影 Ω の値で区別している。実験でわかっている $\Omega = 4.5$ と 3.5 の状態への励起エネルギー[2]、および館脇らにより報告されている 4 成分 CASCI 計算と MC-QDPT 法による動的電子相関補正を組み合わせた計算結果[3]も比較として示す。基底状態はいずれの手法でも $\Omega = 3.5$ となっている。今回の計算で得られた結果は、館脇らにより報告されているものよりも状態が密になっているが、これは軌道の最適化によるものであると考えられる。実験値と比較すると、 $\Omega = 4.5$ への励起エネルギーはどの計算結果も同程度の誤差で一致しているが、 $\Omega = 3.5$ への励起エネルギーは、今回の計算結果の方がよく一致している。また、Sapporo 基底系の結果はレベルを上げるにつれて系統的に ANO-RCC 基底系の結果に近づくこと、これらの結果と SARC 基底系の結果は有意に異なることもわかった。

当日は、他の分光定数の計算結果のほか、ECP 計算との比較についても報告する。

表 1. 各基底系による基底状態 CeF の振動数(cm^{-1})

	ν_e	$\nu_e x_e$	ν_0
Sapporo-DKH3-DZP	583.9	1.74	580.4
Sapporo-DKH3-TZP	559.2	2.12	554.9
Sapporo-DKH3-QZP	557.1	2.11	552.9
ANO-RCC	549.9	2.13	545.7
SARC-DKH	535.0	1.93	531.2
SARC-ZORA	537.6	1.92	533.8
Expt.[2]	553.3	2.05	549.2

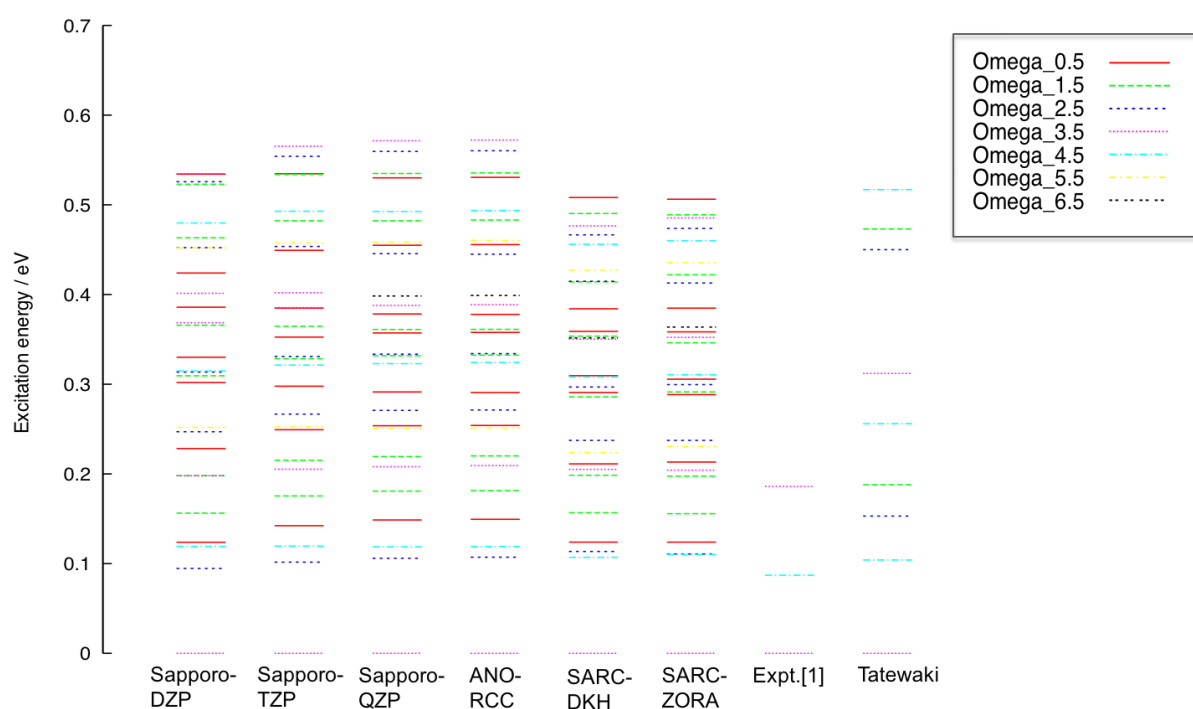


図 1. CeF の垂直励起エネルギー

【参考文献】

- [1] M. Sekiya, T. Noro, T. Koga, and T. Shimazaki, *Theor. Chem. Acc.*, **131**, 1247 (2012).
 [2] J. C. Bloch, M. C. McCarthy, R. W. Field, and L. A. Kaledin, *J. Mol. Spectrosc.*, **177**, 251 (1996)
 [3] H. Tatewaki, S. Yamamoto, Y. Watanabe, and H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, **128**, 214901 (2008).