

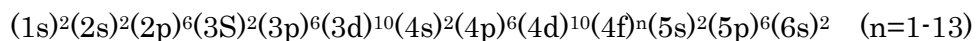
(九大院総理工¹, 北大院理², 名市大³) ○塚本晋也¹, 森寛敏¹, 野呂武司², 舘脇洋³, 三好永作¹

[緒言]

ランタノイドは有機触媒や蛍光材料として実用化されている元素であるが、その元素を含む化合物についての理論的研究は、あまりなされていない。その理由はランタノイドのような重い元素は相対論効果が無視できず、相対論効果と電子相関を同時に取り扱うことが困難なためである。ランタノイドハロゲン化物は ECP(Effective Core Potential)法とDFT(Density Functional Theory)による理論的研究の報告がある[1]。しかし、ECPでは原子価軌道の波動関数に node を持たすためには内側の電子をあらわに考える必要があり、DFTでは電子相関を正確に取り扱うことが困難である。そこで本研究では、原子価軌道に自然な形で node を持たせることの出来る model core potential(MCP)法を使ってランタノイドハロゲン化物の計算を行った。MCP法はECPの一種であるが、原子価軌道に自然に node を持たせることができることが特徴である。この手法を使うことにより、相対論効果と電子相関を同時に取り扱うことが可能となる。本研究では、ランタノイドハロゲン化物の結合長の計算結果と実測値との比較を示す。

[計算方法]

ランタノイドは次のような電子配置をとる。



ここで、4f軌道は開殻になっているので、基底状態で様々な電子の配置をとる。そこで、本研究ではLnCl₃分子(Ln=Ce to Yb)の基底状態に対して4fをactive spaceにとり、CASSCFを行った。LnおよびCl原子に対してはfspdsMCP[2]およびspMCP[3]を使用し、基底関数はそれぞれ分極関数[4,5]を加えLn(8811/6121/315/622), Cl(31/31/3)を用いた。LnCl₃分子はD_{3h}対称性を持たせ、GAMESSを使い、C_{2v}対称のもとで計算を行った。

[計算結果]

計算したLnCl₃の結合長の計算結果と実測値との比較をTable 1に示す。0.03-0.05Åの誤差で実測値を再現していることが確認できる。CeからYbまで原子番号が大きくなると、結合長が短くなっているが、これはランタノイド収縮のためである。またMulliken chargeがCeからYbまで、ほとんど変化していないことも確認できる。このことは、f軌道内電子配置の違いが結合様式に大きく関与しないことを示している。Fig.1,2および3に基底状態でのLnの6s,6pおよび5d軌道のgross AO populationを示す。原子番号が大きくなるに伴って6sと6p軌道のpopulationが大きくなっている。

[参考文献]

- [1] T. Tsuchiya, T. Taketsugu, H. Nakano, K. Hirao, Thermochem, 461, 203 (1999)
 [2] Y. Sakai, E. Miyoshi, and H. Tatewaki, Theochem, 451, 143 (1998).

- [3] Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, S.Huginaga, JCP, 106, 8084 (1997).
 [4] E.Miyoshi, H.Mori, R.Hirayama, Y.Osanai, T.Noro, H.Honda, M.Klobukowski, JCP, 122, 074104 (2005).
 [5] M.Sekiya, T.Noro, E.Miyoshi, Y.Osanai, T.Koga, to be published in JCC.

Table 1. CASSCF による Ln-Cl 結合長の計算結果と実測値との比較

Ln	State	Bond length		Mulliken Charge
		Cal.	Exp.	
Ce	$^2A_1'$	2.611	2.58	1.47
Pr	$^3A_1''$	2.595	2.55	1.50
Nd	$^4A_1''$	2.583	2.54	1.49
Pm	$^5A_1'$	2.573	2.53	1.49
Sm	$^6E'$	2.563	2.52	1.50
Eu	$^7A_1''$	2.551	2.50	1.51
Gd	$^8A_1''$	2.543	2.49	1.43
Tb	$^7A_2''$	2.530	2.48	1.43
Dy	$^6A_2''$	2.513	2.47	1.43
Ho	$^5A_2''$	2.492	2.46	1.40
Er	$^4A_1''$	2.482	2.45	1.39
Tm	$^3E''$	2.472	2.44	1.37
Yb	$^2A_1'$	2.455	2.43	1.35

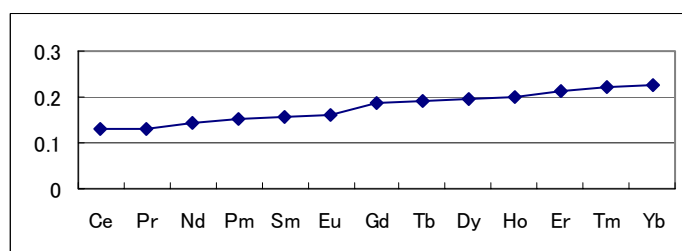


Fig.1 6s の gross AO population

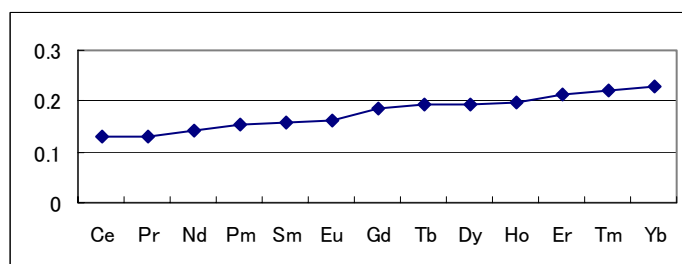


Fig.2 6p の gross AO population

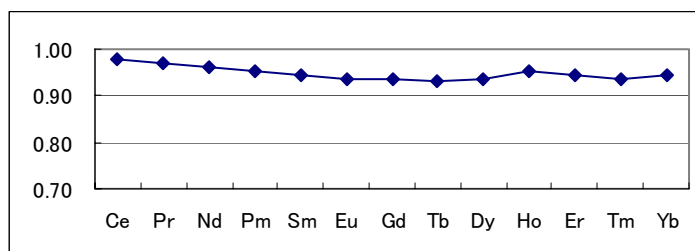


Fig.3 5d の gross AO population