

2P039

相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法による
ランタノイド化合物の電子状態計算

○塚本晋也¹ 森寛敏¹ 舘脇洋² 三好永作^{1,3}
九大院総理工¹ 名市大院理² CREST³

【はじめに】

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、ランタノイド化合物の基底状態および励起状態の分子軌道計算を行った。本研究では、ランタノイド原子を含む簡単な分子の電子構造に対して、高精度な電子相関を含む電子状態計算を行うことを目的に計算を行った。計算方法は CAS(RAS)SCF 及び CASPT2 を用い、静的および動的電子相関の両者を取り込んだ。計算プログラムとしては、MOLCAS を用いた。具体的な系として LnH, LnO, LnF, (Ln= Ce, Gd, Yb)について、分光係数を求め、実験値と比較した。

【計算方法】

基底函数には、Ce, Gd, Yb に対して、MCPdzp/(8811/6121/315/622)、及び MCPtzip/(8811/6121/315/622/3)を用い、H には GTO basis sets dzp(31/3), tzip(411/21/2)、F, O には MCPdzp(31/31/2), MCPtzip(211/211/21/2)を用い、CASSCF 計算及び CASPT2 計算を行った。活性空間としては、Gd, Yb では 4f 軌道と 6s 軌道、Ce では 4f, 5d, 6s 軌道を取り、H は 1s 軌道、F, O は 2p 軌道を各々活性空間に取った。また 5s, 5p 以外の価電子軌道を動的相関に加え CASPT2 計算を行った。

【計算結果】

CAS(RAS)SCF, CASPT2 で計算した分光定数を Table1, 2, 3 に示す。計算結果は実験値を良く再現していることが分かる。

YbF, YbO, YbH についてマリケン電荷とスピン密度を下にまとめる。

マリケン電荷

(Yb s 2.90, p 6.16, d 0.20, f 14.0, F s 1.97, p 5.78, Yb +0.74, F -0.74)

(Yb s 2.82, p 6.27, d 0.26, f 14.0, O s 1.91, p 4.74, Yb +0.65, O -0.65)

(Yb s 3.03, p 6.33, d 0.16, f 14.0, H s 1.49, Yb +0.49, H -0.49)

スピン密度

(Yb s 84.4%, p 13.8%, d 1.5% F p 0.0%)

(Yb s 0.0%, p 0.0%, d 0.0% O s 0.0%)

(Yb s 65.3%, p 28.4%, d 3.0% H s 3.3%)

マリケン電荷からランタノイド原子と F, O および H の化学結合がイオン結合性が強いことが分かった。しかし、F に比べて O, H の場合は電荷の偏りが小さく、共有結合性が比較的大きくなっていることが分かる。このことは、F に比べて O, H の電気陰性度が小さいことと、以

下のような電子構造の違いが起因している。YbF の主な電子配置は(Yb 4f)¹⁴(Yb 6s)¹(F 2p)⁶ となっており、スピン密度が 99%以上、Yb 原子の方に偏り、Yb⁺-F⁻のイオン性結合を形成する。一方、YbO の電子配置は(4f)¹⁴(6σ)²(7σ)⁰ 71%, (4f)¹⁴(6σ)⁰(7σ)² 29%であった。6σ, 7σは Yb 6sσと O 2pσの結合性軌道および反結合性軌道である。これらのことから YbO 分子においては Yb 6sσと O 2pσとの共有結合性が存在することを示唆している。YbO のスピン密度は (Yb s 0.0%, p 0.0%, d 0.0% O s 0.0%) となり、Yb 6sσ¹と O 2pσ¹のスピンが反平行となる一重項状態が基底状態であることが示唆される。また YbH の電子配置は(4f)¹⁴(5σ)²(6σ)¹ となり、(5σ, 6σは Yb 6sσと H 1sσの結合性軌道および反結合性軌道である。) Yb 6sσと H 1sσとの共有結合性が存在することを示している。

他の化合物については当日、詳細に発表する予定である。

Table1 CeF, GdF, YbF の結合長と第一イオン化ポテンシャル

Molecule/basis sets	State	Main configuration	Bond length / Å			Ionization potential/ eV		
			CASSCF	CASPT2	exp.	CASSCF	CASPT2	exp.
CeF/tzp	⁴ Δ	(4f) ¹ (6s) ¹ (5d) ¹	2.077	-	-	4.92	-	5.53
GdF/tzp	⁸ Σ ⁻	(4f) ⁷ (6s) ²	2.005	1.942	1.959	5.74	6.39	6.19
YbF/tzp	² Σ ⁺	(4f) ¹⁴ (6s) ¹	2.069	2.005	2.016	5.32	6.03	5.91

Table2 YbO の結合長と振動数

Molecule/basis sets	State	Method	Main configuration	Weight	Bond length / Å	ω _e /cm ⁻¹
(4f) ¹⁴ (6σ) ¹ (7σ) ²	0.29					
CASPT2	(4f) ¹⁴ (6σ) ² (7σ) ¹	0.71	1.989	477		
	(4f) ¹⁴ (6σ) ¹ (7σ) ²	0.29				
exp.			1.81	687		

Table3 YbH の結合長と振動数

Molecule/basis sets	State	Method	Main configuration	Bond length / Å	ω _e /cm ⁻¹
CASPT2	2.087	1225			
exp.	2.053	1249			

実験値 ref.[4]

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).