

2E0B

LaF と CeF の 4 成分相対論 MCQDPT 法による電子状態

○ 舘脇 洋¹, 森山 浩子¹, 和佐田 祐子¹, 渡辺 祥弘², 中野 晴之²
 名市大院・システム自然科学¹、九大院・理²

II-1 はじめに

LaF の電子状態の実験的研究は 1967 年にはじまり、現在まで 10 の報告がある。LaF は La⁺F⁻を取るとされる。原子状の La⁺の基底状態は(5d)² ³F であるが、LaF は(6s)² ¹Σとされる。CeF の電子状態の実験的研究は 1977 年にはじまり Ce⁺F⁻を取り、その基底状態は(4f)¹(5d)¹(6s)¹ Ω=3.5 とされる。なお原子状の Ce⁺の基底状態は(4f)¹(5d)² ⁴H である。LaF の励起状態の解析には配位子場理論を用いた解析とモデルポテンシャルを用いた電子相関を含む計算があり、CeF には配位子場理論を用いた解析のみがある。当研究では、Matsuoka と Watanabe による reduced frozen-core approximation(RFA)が用いられるが、どの shell までを frozen-core にしたら良いかは定かではない。LaF⁺の励起状態を使用して妥当なそれを見つける。

当研究では LaF の基底状態の電子配置がなぜ(6s)² ¹Σ(Ω=0+)なのか、CeF のそれがなぜ(4f)¹(5d)¹(6s)¹ Ω=3.5 なのかが明らかにされる。さらに LaF と CeF の低い励起状態がほぼ正確に同定される。

II 計算方法の確立—イオン殻の大きさを決める

比較的大きな基底を用いて RFA のもとで 4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 解を求める。そこで得

Table I Excitation energies T₀ for LaF⁺ (eV).

Assign	C1	C2	C3	C4	Exptl
prnt	Cd+He	Pd + He	Kr + He	Zn ²⁺ + He	
(d) _{3/2} ¹	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
(d) _{5/2} ¹	0.143	0.145	0.149	0.151	0.034
(f) _{5/2} ¹	3.315	3.070	2.544	1.862	2.050
(f) _{7/2} ¹	3.529	3.301	2.826	2.159	2.120
(pf) _{1/2} ¹	3.477	3.312	4.037	4.001	3.749
(pf) _{3/2} ¹	3.645	3.461	4.072	4.090	3.769

られたスピノールを利用して Nakano 等による multiconfigurational quasidegenerated perturbation calculation(MCQDPT)法で電子相関を含んだ精度の高い計算を行うというのが研究方法の大筋である。以下に示す 4 個のイオン殻を取り、LaF⁺の励起状態を計算した。励起エネルギーの単位は eV である。

C1; f-core {Cd (48) + He (2)} + a-core {(5p⁶)+(2s²2p⁶) } + val.

C2; f-core {Pd (46) + He (2)} + a-core {(5s²5p⁶)+(2s²2p⁶) } + val.

C3; f-core {Kr (36) + He (2)} + a-core {(4d¹⁰5s²5p⁶)+(2s²2p⁶) } + val.

C4; f-core {Zn²⁺-core(28) + He (2)}+ a-core {(4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶)+(2s²2p⁶) }+ val.

ここで f-core は frozen-core を意味する。例えば C1 では La の Cd イオン殻、F では He 殻までが原子のスピノールに固定されている。a-core は active-core を意味し、実在の電子として取り扱われるが、価電子としては取り扱われない。上記の四つのイオン殻を使用した

LaF⁺の MCQDPT 法による励起エネルギーを Table 1 に掲げる。Table 1 より 4s 以上の電子を实在電子として扱う C4 コアを LaF と CeF でも使う事にした。

III LaF⁺, LaF, CeF の基底状態

LaF⁺, LaF, CeF の MCQDPT 法による平衡核間距離での Mulliken の gross atomic orbital population (GAOP) を Table II に掲げる。

Table II MCQDPT GAOPS of LaF⁺, LaF and CeF ground states with C4.

Spinor	Ln s+	Ln p	Ln d	Ln f	F s+	F p
LaF ⁺ ΣGAOP _{ii} (i=1,17)	4.01	11.99	10.42	0.12	1.99	5.47
a-core:La ^{2.5+} (d*) ^{0.4} (f*) ^{0.1} F ^{0.5-} (2p) ^{5.5}	La: 26.53				F:7.47	
valence: 5d ¹	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
LaF ΣGAOP _{ii} (i=1,17)	4.01	12.00	10.34	0.11	1.99	5.56
a-core:La ^{2.6+} (d*) ^{0.3} (f*) ^{0.1} F ^{0.6-} (2p) ^{5.6}	La:26.45				F:7.55	
s ^{1.4} p ^{0.1} d ^{0.5} f ^{0.0}	1.38	0.11	0.23	0.02	0.00	0.00
CeF ΣGAOP _{ii} (i=1,17)	4.01	12.01	10.31	0.09	1.99	5.59
a-core:Ce ^{3.6+} (d*) ^{0.3} (f*) ^{0.1} F ^{0.6-} (2p) ^{5.6}	Ce:26.42				F:7.58	
s ^{0.9} p ^{0.1} d ^{1.0} f ^{1.0}	0.86	0.12	1.01	1.01	0.00	0.00

LaF⁺では、La^{2.5+}{5p^{6.0}d*^{0.4}f*^{0.1}}と F^{0.5-}{2p^{5.5}}の作る電場を1個の価電子が運動する。もし原子核による引力場が電子-電子相互作用の作る斥力場より十分に大きければ4f電子のスピン軌道エネルギーは4d電子のスピン軌道エネルギーに等しい。La^{2.5+}F^{0.5-}が作る引力場は4f電子を支えるほどには大きくなく、6s電子を支えるほどには小さくない。

LaFでは、La^{2.6+}{5p^{6.0}d*^{0.3}f*^{0.1}}とF^{0.6-}{2p^{5.6}}の作る電場を2個の価電子が運動する。イオン殻の電子配置はLaF⁺のものに類似している。形式的にはLa³⁺(5p)⁶F⁻(2p)⁶の作る電場を2個の価電子が運動しており、原子状のLa³⁺(5p)⁶はLa⁺(5d)²を与えるのでLaFの基底状態は(5d)²と推測されるかもしれない。La^{2.6+}F^{0.6-}が作る電場は基底状態として(5d)²を与えるほどには大きくなく、(6s)²を与えている。

CeFイオン殻はCe³⁺(5p)⁶4f¹とF(2p)⁵より生ずるCe^{3.6+}(5p⁶d*^{0.3}f*^{0.1})F^{0.6-}(2p^{5.6})である。3個の価電子はCe^{3.6+}F^{0.6-}イオン殻の作る電場の中を運動する。表から分かるように価電子はほぼ完全にCe原子に局在化する。これは1)La²⁺(6p)⁶(5d)¹とF(2p)⁵の相互作用でLaF分子の骨格が決まってしまうこと、2)価電子がほぼ完全にLa原子に局在化することと相似である。CeFの基底状態の電子配置は(4f)¹(5d)¹(6s)¹であり原子状イオンCe⁺より予想される(4f)¹(5d)²とは異なる。Ce^{3.6+}F^{0.6-}の作る引力場はCe⁴⁺(5p⁶)ほどには強くはない。なお(Ce²⁺F)⁺の電子配置は(4f)¹(5d)¹であり、原子状イオンCe²⁺(4f)²とは異なる。講演では各々の分子の励起状態についても論ずる。