

2P068

LaF と LaO の電子状態について

(名古屋市システム自然*, 九大院理**) ○森山浩子*, 渡辺祥弘**, 中野晴之**, 館脇洋*

[序]

ランタノイドを含むイオン性化合物は、触媒、蛍光体、磁性材料として利用されており、新しい機能性物質の開拓が期待されている。このため、ランタノイドに固有な物性や反応性を電子状態理論に基づいて説明する必要があるが、それには、相対論的な取り扱いが不可欠である。原子 La は、ランタノイド系列の中では最も電子数が少ない。そこで La を含む単純な系の電子状態を相対論を考慮して解析することは、大きな系を取り扱う上での基礎として重要である。

昨年度は LaF⁺イオン分子の電子状態を相対論を含んだ非経験的分子軌道法を用いて解析した。本年度は、LaF 分子と LaO 分子の電子状態を解析する。ランタノイドを含むイオン性化合物については、ligand field theory (LFT)計算が広く行われている。LFT では LaO 分子について、La²⁺(5p⁶nl¹) (nl=6s,6p,5d,4f) O²⁻(2s²2p⁶)の電子配置を仮定している。まず、この描像が適切であるかどうかを検証する。

実験では LaO 分子の基底状態は(6s)¹Σ とされ、A'²Δ、A¹Π、B²Σ 等の電子状態が同定されている。そこで、相対論を含んだ非経験的分子軌道法を用いて、実験結果を解析する。

[計算方法]

二つの相対論プログラム reduced frozen-core approximation for linear molecule (LMRFCA) と general multiconfigurational quasi-degenerate perturbation theory (GMC-QDPT)を用いた。基底関数としては、Koga 等の uncontracted relativistic gtf (J.C.P. 117, 7813 (2002) & J.C.P. 115, 3561 (2001))を基に、LMRFCA の La の Valence 用スピノールとして(1*6s/1*7p_±/1*8p_±/1*7d_±/1*8f_±/1g_±)、O の Valence 用スピノールとして(21s/42111p_±/1d_±)を用いた。Frozen Core としては、La の 1-3s, 2-3p, 3d を考え、それらのスピノールには(25s/18p_±/15d_±)を用いた。O の 1s も Frozen Core として 12 個の pgtf を用いた。

全体としては、La の 4s4p4d5s5p 電子 26 個、O の 2s 電子 2 個、2p 電子 6 個を二重占有スピノール電子とし、6s-4f_{7/2} を含む 32 個のスピノールを active として電子 1

個をつめた。LaO⁺の可能な電子配置 La³⁺(5p⁶)O²⁻(2s²2p⁶) を想定し、RFCA- DFR (Dirac-Fock-Roothaan)計算を行なった。次に、この RFCA-DFR 計算により得られたスピノールを用いて LaO の GMC-QDPT 計算を行なった。

[結果]

LaO 基底状態の平衡核間距離とされる 3.45a.u.の点で LaO⁺の RFCA-DFR 計算を行なった。Total Energy 値は -8568.5178a.u. である。

Table 1

| | W | La(s+) | La(p-) | La(p+) | La(d-) | La(d+) | La(f-) | La(f+) | O(s+) | O(p-) | O(p+) |
|-----------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|
| -11.26856 | 1/2 | 1.998 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| -9.02245 | 1/2 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -8.37221 | 3/2 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -8.36941 | 1/2 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -4.61037 | 1/2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.999 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -4.60932 | 3/2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -4.49673 | 1/2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 1.999 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -4.49501 | 5/2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -4.49455 | 3/2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| -1.98427 | 1/2 | 1.924 | -0.001 | -0.001 | 0.000 | -0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.056 | 0.008 | 0.015 |
| -1.47572 | 1/2 | 0.035 | 0.390 | 0.360 | 0.010 | 0.015 | 0.004 | 0.005 | 1.113 | 0.020 | 0.047 |
| -1.26054 | 1/2 | 0.002 | 1.430 | 0.455 | 0.004 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.095 | 0.009 | 0.004 |
| -1.19037 | 3/2 | 0.000 | 0.000 | 1.979 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.020 |
| -1.08568 | 1/2 | 0.024 | 0.126 | 1.038 | 0.022 | 0.037 | 0.003 | 0.004 | 0.648 | 0.045 | 0.052 |
| -0.61856 | 1/2 | 0.000 | 0.015 | 0.008 | 0.204 | 0.114 | 0.050 | 0.034 | 0.000 | 0.972 | 0.601 |
| -0.61636 | 3/2 | 0.000 | 0.000 | 0.025 | 0.066 | 0.255 | 0.025 | 0.061 | 0.000 | 0.000 | 1.566 |
| -0.59215 | 1/2 | 0.019 | 0.041 | 0.121 | 0.169 | 0.289 | 0.028 | 0.046 | 0.035 | 0.486 | 0.764 |

RFCA-DFR 計算の結果得られた二重占有スピノールを Table1 に示す。この結果、基底状態の電子配置は La^{+1.6}(5p⁶5d*^{1.2}4f*^{0.2})O^{-0.6}(2s²2p^{4.6}) となった。

1 個の電子を 32 個の active スピノールへ励起させた MC 計算を行い、その電子と Table 1 にある 34 個の電子との電子相関を考えた GMC-QDPT 計算を行った。LaO の基底状態は -8570.0123a.u. となり、電子配置は (6s)¹Σ で実験と一致した。最低の励起エネルギー値は、A'²Δ の 2 状態について、実験値 0.93eV と 1.02eV に対し、計算値は 0.93eV と 1.04eV である。A¹Π、B²Σ 状態についても、励起エネルギー値は比較的実験値に近い。しかし、LFT 計算では A'²Δ、A¹Π、B²Σ 等の電子配置はすべて (5d)¹ としているのに対し、今回の計算では A'²Δ については (5d)¹ であるが、A¹Π、B²Σ は (6p)¹ である。

当日はこれらの解析と共に、LaF 分子の結果についても報告する。