

1P130

4成分相対論 CI 計算による GdF 分子の励起状態の解析 (II)

(中京大・国際教養¹, 名市大・システム自然科学², Université Louis Pasteur (Fr.)³)

○山本 茂義¹, 舘脇 洋², Trond Saue³

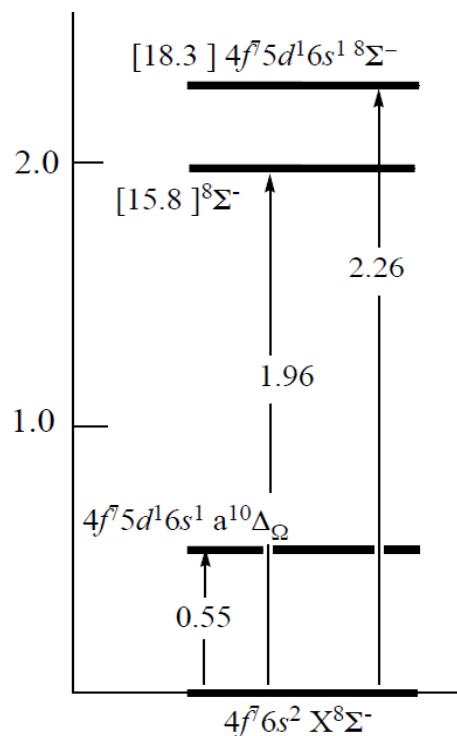
【これまでの経緯】

GdF 分子については, Kaledin ら[1]によるレーザー分光の実験がある. 彼らは LFT の計算も行って, スペクトルの同定をしているが不明な点も残されている. 我々は, MRCISD 計算[2,3]による励起状態の同定を行い, 結果を既に発表している. $Gd^+F^- (4f)^7(6s)^2 \Omega=7/2$ で表わされる基底状態から 0.55 eV 上に観測される状態は $(4f)^7(5d_+)^1(6s)^1 \Omega=13/2$ で, 励起エネルギーの計算値は 0.58 eV であった. 1.96 eV 上に観測される [15.8] と呼ばれる状態は $(4f)^7(5d_+1)(6s)^1 \Omega=7/2$ で, 励起エネルギーの計算値は 1.83 eV. 2.26 eV 上に観測される [18.3] と呼ばれる状態は, $(4f)^7(5d_+ + 5d_-)^1(6s)^1 \Omega=9/2$ で, 励起エネルギーの計算値は 1.97 eV であった. Kaledin らは, この状態を $\Omega=7/2$ としており, 一致しない.

これら前回の結果は, 励起状態の性格を明らかにするのに成功しており, Kaledin らの同定とも, おおむね一致していた. しかし, 実測のスペクトルは複雑であり, 励起エネルギーと角運動量による分類だけでは心もとない. また, 4f 原子スピノルを主成分とする分子スピノルは疑似縮退しているため, 4f 電子は様々な配置を容易にとりうるが, 参照配置が数個の MRCISD では, これらのすべてを考慮することはできない. そこで, 今回は general open-shell configuration interaction (GOSCI) を行い, $(4f, 5d, 6s)$ の空間内で多電子励起 CI 計算を行った. この場合, 励起状態の電子配置が多数生成され, それららの間の組み合わせの数も非常に増えるため, そのままでは分析が困難になる. 遷移双極子モーメントを計算するプログラムを開発し, これを GOSCI に連結することにより, 遷移確率の強度によって, 観測されうる遷移の候補を絞り込んだ.

【計算方法】

基底関数は KTM-set[4]に分極関数を加えたものを pGTF とした. プログラムは Dirac[5]に組み込まれた GOSCI モジュールを用い, これに遷移双極子モーメントプログラムを組み込んだ. CI 空間は, 4f からなる 14 個の spinor に 7 個, $(5d, 6s)$ からなる 12 個の spinors に 2 個の電子をばらまいて生成される空間の直積 $(4f) \otimes (5d, 6s)$ である. $\Omega=1/2$ の場合の Slater 行列式の数は 19798, 総数は 226512 である. カチオン状態の average open-shell DHF 計算で得られた分子スピノルを CI 計算に用いた.



【結果】

(A) 基底状態

最低エネルギー解は、 $\Omega=7/2$ であった。これは、前回の結果と一致している。ポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) から $Re=3.7599$ au と求められた。しかし、 $\Omega=5/2, 3/2, 1/2$ とのエネルギー差は 10 cm^{-1} (0.001 eV) 以下である。これらの4状態では、 $(f)7(s)2$ という電子配置は共通であり、f 電子の配置が異なる。

(B) 0.55 eV 近傍

基底状態からの励起エネルギーが 0.55 eV 付近の解は 10 個程度得られた。 Ω は $1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ がある。いずれも基底状態との遷移モーメントは小さい。前回の MRCI 計算では、 $\Omega=13/2$ の $(4f)^7(5d_+)^1(6s)^1$ と帰属した。今回の計算でも、すべて $(4f)^7(5d)^1(6s)^1$ である。

(C) [15.8] $^8\Sigma^-$ と実験で帰属されている、励起エネルギー 1.96 eV の状態

基底状態からの励起エネルギーが 1.5 eV 付近の解は 50 個ほどあるが、遷移モーメントが大きいものは、 $\Omega=7/2$ にはなく、 $\Omega=5/2$ と $\Omega=9/2$ しかない。 $\Omega=5/2$ は垂直励起エネルギーは 2.019 eV 、遷移モーメントノルムは 4.534 Debye である。他方、 $\Omega=9/2$ は、それぞれ $2.075\text{ eV}, 4.850\text{ Debye}$ である。

前回の MRCISD 計算では、 1.83 eV にある $\Omega=7/2$ の状態を [15.8] に同定したが、 1.95 eV に計算されていた $\Omega=5/2$ の状態と、 1.97 eV に計算されていた $\Omega=9/2$ の状態を、素直に [15.8] に対応させるべきであったと考える。

(D) [18.3] $^8\Sigma^-$ と実験で帰属されている、励起エネルギー 2.26 eV の状態

[15.8] の上で、遷移モーメントが大きい状態は、垂直励起エネルギー 2.499 eV 、 $\Omega=7/2$ の状態しかない。遷移モーメントノルムは 4.537 Debye である。前回の計算では、 $\Omega=9/2$ としていたが、今回の計算では Kaledin らの帰属と合う。励起エネルギーの実測値 2.26 eV より、やや大きい。

前回の MRCISD 計算では、対応する $\Omega=7/2$ の状態の励起エネルギーは 2.548 eV であった。

(E) その他

その他にも Kaledin らは、遷移エネルギーが 1.73 eV の2状態を $(4f^7 5d^1 6s^1) a^{10} \Delta_\Omega \rightarrow (4f^7 5d^2)^{10} \Phi_{15/2}$ と同定している。また、遷移エネルギーが 2.12 eV である2状態を $(4f^7 5d^1 6s^1) a^{10} \Delta_{5/2} \rightarrow (4f^7 5d^2)^{10} \Phi_{5/2}$ と同定している。これらの状態については、討論会当日に説明する。

【参考文献】

- [1] L. A. Kaledin, J. C. Bloch, M. C. McCarthy, E. A. Shenyavskaya, and R. W. Field, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 148 (1996).
- [2] 舘脇, 渡辺, 山本, 三好, 分子構造総合討論会 2006, 2E04.
- [3] H. Tatewaki, Y. Watanabe, S. Yamamoto, and E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.* **125**, 044309-1 (2006).
- [4] T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.* **117**, 7813 (2002).
- [5] H. J. Aa. Jensen, T. Saue, L. Visscher *et al.*, DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC04.0 (2004); <http://dirac.chem.sdu.dk>.