

1P136

LaO の電子状態について

○森山浩子*、渡辺祥弘**、中野晴之**、舘脇洋* (名市大院システム自然*, 九大院理**)

[序]

ランタニ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、ランタニ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 $\text{La}(6s^25d^1)$ は、ランタニド系列の中では最も電子数が少ない。このような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、さらに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 LaO 分子について、平衡核間距離とみなされる $r=3.45\text{bohr}$ の点で可能な電子配置すべてについて相対論を含んだ非経験的分子軌道法を用いた計算を行ない、その結果を発表した。実験では LaO 分子の基底状態は $(6s)^1\ ^2\Sigma$ とされ、励起状態としては $A'\ ^2\Delta$ 、 $A'\ ^2\Pi$ 、 $B'\ ^2\Sigma$ 等の電子状態が同定されている。ランタニドを含むイオン性化合物については、LFT(ligand field theory)計算が広く行われている。LFT では、 LaO 分子について $\text{La}^{2+}(5p^6nl^1)$ ($nl=6s,6p,5d,4f$) $\text{O}^{2-}(2s^22p^6)$ の電子配置を仮定し、 $5p^6nl^1$ 配置のみを取り扱う。昨年は、平衡核間距離近傍点でこの $\text{La}^{2+}\text{O}^{2-}$ の仮定下での計算が実験値をよく再現することを示した。しかし中性の La と O 原子に解離していく遠方の点において $\text{La}^{2+}\text{O}^{2-}$ の仮定をおくことは不自然である。そこで本年度は、次の2点について報告する。

1. LaO 分子について 2.75 から 4.5bohr までのポテンシャル曲線を描き、基底状態および励起状態の解析を行なう。
2. LaO 分子の解離極限についての議論を行なう

[1. 2.75 から 4.5bohr までの計算について]

4成分 Dirac-Fock-Roothaan 法(DFR)、complete-active-space-configuration-interaction (CAS-CI)、多参照擬縮退摂動計算 (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、La の Valence 用スピノールとして $(1*6/1*12/1*13/1*10/1*10/5111/5111/1/1)$ 、O の Valence 用スピノールとして $(21/42111/ 42111/1/1)$ を用いた。Frozen Core としては、La の 1-3s、2-3p、

3dを考慮、それらのスピノールには(25,18,18,15,15)を用いた。Oの1sもFrozen Coreとして12個のprimitive Gaussian type function (pgtf)を用いた。

平衡核間距離近傍では、Laの4s4p4d5s5p電子26個、Oの2s電子2個と2p電子6個を、1、2電子励起を許すactive-coreとし、Laのnl電子1個を価電子と考えた。すなわち、LaO⁺の可能な電子配置としてLa³⁺(4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶)O²⁺(2s²2p⁶)を想定してfrozen core DHR (Dirac-Hartree-Roothaan)計算を行なった。この軌道を用いてGMC-QDPT計算を行った結果をTable 1に与える。なお、Figure 1は計算により得られたポテンシャル曲線である。LaOの基底状態の対称性は実験と一致し、(6s)¹Σ⁺となった。また、励起エネルギー値は比較的良好に実験値を再現する。しかし、LFT計算ではA'²Δ、A²Π、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、A²Π、B²Σは6pと5dの強い混成を示している。特にA²Πでは6p的 성격が強い。

Figure 1

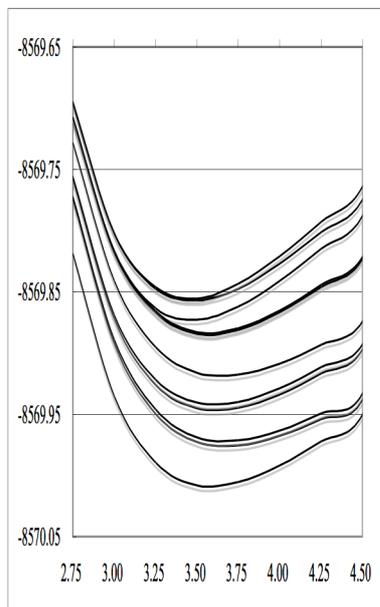


Table 1

St NO	desig.	Ω	asn.				T ₀ (eV)		Re(bohr)	
			s	p	d	f	exptl.	This work	exptl.	this work
0	X ² Σ ⁺	1/2	0.8	0.1	0.0	0.0	0.00	0.00	3.45	3.58
1	A' ² Δ	3/2	0.0	0.0	1.0	0.0	0.93	0.89	3.49	3.66
2		5/2	0.0	0.0	1.0	0.0	1.01	1.00	3.49	3.66
3	A ² Π	1/2	0.0	0.7	0.3	0.0	1.57	1.69	3.48	3.61
4		3/2	0.0	0.7	0.3	0.0	1.67	1.82	3.48	3.61
5	B ² Σ ⁺	1/2	0.1	0.4	0.5	0.1	2.21	2.45	3.51	3.64
6	C ² Π	1/2	0.0	0.5	0.5	0.1	2.80	3.37	3.46	3.57
7		3/2	0.0	0.5	0.5	0.1	2.83	3.41	3.46	3.59
8	D ² Σ ⁺	1/2	0.8	0.1	0.1	0.0	3.16	3.71		3.47
9	F ² Σ ⁺	1/2	0.1	0.6	0.4	0.0	3.55	4.14		3.48
10		1/2	0.0	0.5	0.5	0.0		4.18		3.47

[2の計算について]

解離極限を正確に記述するためには、Laの4s4p4d5s5p電子26個、Oの2s電子2個をcoreとし、Laのnl電子3個、Oの2p電子4個を価電子とする必要があると考える。この計算の詳細については、当日発表する。