

1P131

CeO の電子状態について

○森山浩子*, 渡辺祥弘**, 山本茂義***, 舘脇洋*

(名市大院システム自然*, 九大院理**, 中京国際教養***)

[序]

昨年度までは、基底状態で $4f$ スピノールに電子を持たない La のフッ化物、酸化物の電子状態について、相対論を含んだ非経験的分子軌道法を用いて解析してきた。本年度は、 $4f$ スピノールに電子を持つランタニド系列の中では最も電子数が少ない Ce の酸化物について電子状態を解析する。

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。

CeO 分子の基底状態は近似的に $(\text{Ce}^{2+}: 1s^2 \cdots 5p^6 6s^1 4f^1, \text{O}^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6)_{\text{ce}2}$ で表わされる。実験では 0.5 eV 以下に $6s^1 4f^1$ の電子配置を持つ多数の励起状態が観測されている。これらの系を扱うために、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]

全ての電子を考慮した相対論プログラム DIRAC を用いて CASCI と RASCI 計算を行なった。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、Ce の p と g 、O の p と d に polarization function を付け加えた。CeO の CI 計算には CeO^+ の DFR スピノールを使用した。この DFR 計算では、64 個の電子を詰めた CeO^{2+} コア ($\text{Ce}^{4+}: 1s^2 \cdots 5p^6, \text{O}^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6$) を想定し、より高いスピノールエネルギーを持つ 16 個のスピノールに電子を 1 個詰めた。

[結果]

実験で基底状態の平衡核間距離とされる 3.44 bohr の点での、 CeO^+ の DFR 計算の結果の一部を Table 1 に示す。 CeO^+ の基底状態の Total Energy 値は -8935.8177 hartree である。表の最上段の spinor-No. 25 はスピノールエネルギー -2.17 hartree を持つ Ce $5s$ 原子スピノールである。No. 26 と 29 は $\text{O}2s$ と Ce $5p$ が、No.30 から 32 は $\text{O}2p$ と Ce の分極関数 d^* とが分子スピノールを形成している。No.1 から 32 までのスピノールに電子を 2 個ずつ詰めた CeO^{2+} コアの gross atomic population (GAOP) に基づいた電子配置は $(\text{Ce}^{26+}: 1s^2 \cdots 5p^6 d^{*14}, \text{O}^{06-}: 1s^2 2s^2 2p^{46})$ となった。No.33 から 58 までのスピノールでは電子は概ね Ce 側に偏在している。

CeO⁺の DFR 計算では、イオン核の外側の 6s1 個、6p3 個、5d5 個、4f 個に対応すると思われる No.33 から 48 までのスピノールに 1/16 ずつの電子をつめたが、表にみるように No.33 から 48 までの GAOP の合計では *s*1.7、*p*2.5、*d*4.4、*f*7.0 となり *p* と *d* に対応するスピノールが足りない。*d* スピノールの不足分 0.6 個は No.30 から 32 で O2*p* と分子スピノールを形成するために使用されているものと考えられるが、*p* スピノールを十分記述するため、CeO の CASCI 計算では CAS 空間に使用するスピノールを No.51 まで広げた。

今後、電子相関を記述するため CAS 空間からの 1、2 電子励起を考慮した RASCI 計算を行なう予定である。また、DIRAC では、CI 計算に使用できるスピノール数に大幅な制限があるため、Reduced-Frozen-core-approximation (RFCGA) を用いた相対論プログラム GMC-QDPT2 (MC-SCF multireference Quasi-Degenerate Perturbation Theory)を用いた計算も平行して行なっている。これらの CI 計算の詳細については当日発表する。

Table 1 spinor energies, spinor symmetries (Ω), and GAOP for CeO⁺

spinor-No	spinor-E	Ω	Ce- <i>s</i>	Ce- <i>p</i>	Ce- <i>d</i>	Ce- <i>f</i>	O- <i>s</i>	O- <i>p</i>
...
25	-2.165818	1/2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26	-1.556477	1/2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.4	0.0
27	-1.394245	1/2	0.0	0.9	0.0	0.0	0.1	0.0
28	-1.319300	3/2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29	-1.184424	1/2	0.0	0.5	0.0	0.0	0.4	0.0
30	-0.660222	1/2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.8
31	-0.658242	3/2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.8
32	-0.649067	1/2	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.7
33	-0.547003	1/2	0.0	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0
34	-0.545815	5/2	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
35	-0.545151	3/2	0.0	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0
36	-0.537968	1/2	0.0	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0
37	-0.536759	7/2	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
38	-0.536386	3/2	0.0	0.0	0.1	0.9	0.0	0.0
39	-0.535984	5/2	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
40	-0.483942	3/2	0.0	0.0	0.9	0.1	0.0	0.0
41	-0.477928	5/2	0.0	0.0	0.9	0.1	0.0	0.0
42	-0.435235	1/2	0.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
43	-0.396178	1/2	0.0	0.2	0.6	0.1	0.0	0.1
44	-0.389976	3/2	0.0	0.2	0.6	0.1	0.0	0.1
45	-0.319457	1/2	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.1
46	-0.285294	1/2	0.0	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0
47	-0.282176	3/2	0.0	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0
48	-0.194894	1/2	0.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
sum(33-48)			1.7	2.5	4.4	7.0	0.0	0.4