

jj-coupling におけるランタニドフッ化物の電子状態の帰属

(中京大国際教養*, 名市大システム自然科学**) ○山本茂義*, 舘脇洋**

【序】

ランタニドなどの重元素を含んだ化合物の電子状態では、相対論効果の考慮が必須である。従来の計算方法としては、相対論的コアポテンシャル (RECP) による HF あるいは MCSCF で得た MO を用いた SOCI (spin-orbit configuration interaction) がある。ここでは、*LS*-coupling が主に用いられる。SOCF 以外の計算方法として 4 成分法があり、近年 DIRAC[1]などのプログラムが整備され、普及が進んでいる。我々は 4 成分法に基づく CI によって GdF の電子スペクトルの帰属を行ってきた[2,3]。4 成分法では一般に *jj*-coupling が適用されるが、*jj*-coupling においては、分子の電子状態の命名法が確立されていないという難点がある。空間部分とスピン部分が分離されないために、CI の基底である CSF (configuration state function, ここでは Slater 行列式) が多数になるという困難もある。GdF の基底・低励起状態では、形式荷電は Gd^{+F} であり、14 個の(4*f*) spinors に 7 個の電子があり、(6*s*,5*d*)に 2 個の電子があると考えてよい。ほとんど縮重している(4*f*)殻内のすべての電子配置を考慮するため、多数の CSF が生成される。得られた波動関数は多配置的であり、見通しが悪い。我々は、この問題を「*f*-shell Omega decomposition」と呼ぶ方法で解決した。また、この方法を適用することでスペクトルの強度も説明できる。

【*f*-shell Omega component weight と命名法】

GdF について、(4*f*)⁷ の full-CI 空間と、(6*s*,5*d*)² の full-CI 空間の直積で CI 空間を生成し、電子の全角運動量の分子軸射影 Ω で CI-Hamiltonian をブロック化し、in-core 対角化で全根を解いた。

GdF の基底状態は、*LS*-coupling では $X^8\Sigma^-_{7/2}$ と書かれる。*jj*-coupling では、Table I に示すように、 $\Omega=7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ の 4 状態がほぼ縮重している。これらと完全に縮重する Kramers' counterparts は、 $\Omega=-7/2, -5/2, -3/2, -1/2$ の 4 状態であるが、Table I では省略している。GAOP (gross atomic orbital population) は共通で、 $[4f]^{7.0} [6s]^{1.5} [5d]^{0.4} [6p]^{0.2}$ である。これを symbolic に $(4f)^7(6s)^2$ で表現することとする。 $\Omega=7/2$ では、Slater 行列式は 14989 個であり、最高の CI-weight でも 0.1473 しかない。

Ω を(4*f*)⁷ と(6*s*,5*d*)² からの成分に分解し、(4*f*)⁷ からの成分を Ω_f と記す。以下の(1)式で表される、 Ω_f ごとの CI-weight の和を「*f*-shell Omega component weight」 (Ω_f weight) と呼ぶことにする。

$$\text{weight}(\Omega_f) = \sum_{i \in \Omega_f} C_i^2 \quad (1)$$

たとえば、 $\Omega=7/2$ の基底状態では、 $\Omega_f=7/2$ に Ω_f weight が局所化しており、その値が 1.00 であることが Table I から分かる。他の $\Omega=5/2, 3/2, 1/2$ の状態も局所化している。

励起エネルギーで定めた順位を SN とすると、基底状態から 0.55 eV 上に SN=5-14 の 10 個の状態がある。GAOP は、ほぼ共通で、 $[4f]^{7.0} [6s]^{0.8} [5d]^{1.1} [6p]^{1.1}$ である。これを symbolic に $(4f)^7(6s)^1(5d)^1$ で表現する。しかし、 Ω_f weight の分布が SN=5-7 と SN=8-14 では異なることが分かる。SN=6,7 は SN=5 から、SN=13-8 は SN=14 から派生していると見なすことができる。SN=5-7 を family と呼び、SN=5 をその root と呼ぶことにする。また、SN=14-8 は別の family を構成し、SN=14 が root であ

る。この分析により、0.55 eV 付近の状態が 2 個の family より成ることが示された。

基底状態 SN=1-4, 励起状態 SN=5-7, SN=8-14 の family をそれぞれ, X, a, b でラベル付けする。個々の電子状態に対しては、最大の Ω_f weight の場合の Ω_f と $(6s, 5d)^2$ 部分の角運動量成分をそれぞれ下付きで添える。例えば、SN=6 の状態は $a^{5/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{3/2}$ である。ここで、最初の上付き 5/2 は属している family の root の Ω の値であり、最後の下付き 3/2 は当該状態の Ω の値である。「+ ...」は主成分以外にも weight の大きい Ω_f が存在することを示す。

SN=108 の状態は、SN=1 と $\Delta\Omega=0$ で強い遷移を持ち、実験家が [18.3] と呼ぶ状態である[4]。遷移確率の高い遷移においては、励起に関与する 2 状態間で Ω_f weight の分布が一致している。

討論会当日は、3.0 eV 以下の電子状態に対し、 f -shell Omega decomposition による帰属を発表する。さらに、EuF 分子への適用についても述べる。

TABLE I. Designation of the excited states below 3.0 eV.

SN	Family name State designation	Ω	EE (eV)	f -shell Omega component weight						
				-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2
$X^{7/2}[(4f^7)(6s^2)]_{\Omega}$										
1	$X^{7/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^2)_{0/2}]_{7/2}$	7/2	0.000							1.00
2	$X^{7/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^2)_{0/2}]_{5/2}$	5/2	0.000						1.00	
3	$X^{7/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^2)_{0/2}]_{3/2}$	3/2	0.001					0.99		
4	$X^{7/2}[(4f^7)_{1/2}(6s^2)_{0/2}]_{1/2}$	1/2	0.001				0.99			
$a^{5/2}[(4f^7)(6s^1 5d^1)]_{\Omega}$										
5	$a^{5/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2}]_{5/2}$	5/2	0.464							1.00
6	$a^{5/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{3/2}$	3/2	0.476						0.80	0.20
7	$a^{5/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{1/2}$	1/2	0.487					0.62	0.36	0.02
$b^{13/2}[(4f^7)(6s^1 5d^1)]_{\Omega}$										
8	$b^{13/2}[(4f^7)_{-3/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{1/2}$	1/2	0.500	0.07	0.47	0.46				
9	$b^{13/2}[(4f^7)_{-1/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{3/2}$	3/2	0.513		0.14	0.54	0.32			
10	$b^{13/2}[(4f^7)_{1/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{5/2}$	5/2	0.526			0.24	0.56	0.20		
11	$b^{13/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{7/2}$	7/2	0.540				0.37	0.53	0.10	
12	$b^{13/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{6/2} + \dots]_{9/2}$	9/2	0.554					0.53	0.43	0.04
13	$b^{13/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{6/2} + \dots]_{11/2}$	11/2	0.570						0.74	0.26
14	$b^{13/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1)_{6/2}]_{13/2}$	13/2	0.586							1.00
108	$E^{7/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1 + 5d^2)_{0/2} + \dots]_{7/2}$	7/2	2.499						0.03	0.97

【参考文献】

- [1] DIRAC, release DIRAC08, 2008, written by L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and T. Saue.
- [2] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **129**, 244505 (2008).
- [3] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **134**, 164310 (2011).
- [4] L. A. Kaledin, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 148 (1996).