

DyF 分子の基底・励起状態の解析 (DIRAC-KRCI による)

(中京大国際教養*, 名市大名誉教授**) ○山本茂義*, 舘脇洋**

(Chukyo Univ.,* Nagoya City Univ.**) °Shigeyoshi Yamamoto,* Hiroshi Tatewaki**

【 緒言 】

ジスプロシウムは磁性で重要なランタノイドであるが、4f 軌道の縮重、相対論効果、電子相関効果の考慮が必要である。二原子分子 DyF の基底状態は Kaledin らの研究[1,2]により、 $Dy^+(4f^9 6s^2)F(2p^6)$, $\Omega=7.5$ とされている。(Ω は電子の全角運動量の分子軸射影。) $Dy^+(4f^{10} 6s^1)F(2p^6)$ 配置が隣接するため、 Dy^+ 部分の 4f, 6s, 6p から生じる多数の電子配置を考慮することが重要である。4成分相対論に基づく CI 法により、3.0 eV 以下の励起状態を求め、*f*-shell Omega decomposition 法[3,4]を適用して励起状態の帰属を行う。これは、CI 係数の重みを Ω_f (f 電子だけで合成される角運動量) ごとに分割し、波動関数の特徴付けを行う方法である。電子相関効果は、DIRAC-2012 プログラム[5]の中の KRCI モジュール[6]を使用した RASCI 計算により考慮する。

【 CASCI(11) 】

Dy の基底関数は Dyal 的 triple-zeta を縮約せず、d 関数 (exponent 0.020134537) を 1 個増強した [30s 24p 17d 11f 2g] である。F の基底関数は Koga, Tatewaki, Matsuoka 開発の [13s 9p 2d]。分子全体で大成分が 396 GTFs である。(4f, 6s)を開殻とした average HF/DC (Hartree-Fock /Dirac-Coulomb Hamiltonian)計算により得られるスピノルを CI 計算に用いた。

まず、(4f, 6s, 6p) の計 11 個の軌道 (22 スピノル) , 11 電子の CASCI 計算を行った。Slater 行列式の数は 14,094 ($\Omega=7.5$ の場合) である。基底状態が $\Omega=7.5$ であることが確認できた。また、 $\Omega=7.5$ の最低 4 状態は、 Dy^+ 部分の主配置が、それぞれ $(4f^9 6s^2)$, $(4f^{10} 6s^1)$, $(4f^{10} 6s^1)$, $(4f^{10} 6s^1)$ となり、実験と符合した。これは電気的中性の分子の HF/DC スピノルを使った場合である。カチオンのスピノルを使った場合は 4 番目まで全て $(4f^9 6s^2)$ となって実験と合わないため、本研究では中性分子のスピノルを一貫して使用する。

なお、(4f, 6s, 6p, 5d) の計 16 個の軌道を用いた CASCI 計算も行い、3.0 eV 以下では 5d の寄与は無視できることを確認した。

図 1 に示すように多数の電子状態が存在する。3.0 eV 付近に 6p が関与した状態があることが確認できた。これは実験事実と符合する。191 個の電子状態に対して *f*-shell Omega decomposition 法を適用し、31 個の「family」に分類した。family は最高 Ω の状態から派生する一連の電子状態のことで、図 1 においては、線で連結して示されている。これまでに発表した EuF[3]や GdF[4]との違いは、decomposition の表を $4f^9$ と $4f^{10}$ の 2-column 構造とする点である。

遷移モーメントが大きな (>4 Debye) 遷移が多数見出された。これらは、低エネルギー ($4f^{10} 6s^1$) 状態と高エネルギー ($4f^{10} 6p^1$) 状態との間の遷移であった。実験からは、 $(4f^9 6s^2)$ の基底状態 $\Omega=7.5$ ($\nu=5$) と高エネルギー ($4f^9 6s^1 6p^1$) $\Omega=8.5$ ($\nu=0$) 状態間の遷移、その他が報告されており、若干の相違がある。今回、フランク・コンドン因子を考慮していないが、検討の余地がある。

【 RASCI(0|8|125) 】

(4f, 6s) 計 8 個の軌道 (16 スピノル) を RAS2 とし, スピノルエネルギーが 20 au 以下の 125 個の仮想軌道を RAS3 とした RASCI(0|8|125) を実行し 4 根を解いた. CI の次元数は 8,550,226 ($\Omega=7.5$ の場合) である. RASCI によるポテンシャルエネルギー曲線 (PES) から, (4f⁹6s²) の基底状態に対し $R_e=1.976 \text{ \AA}$, $\omega_e=596 \text{ cm}^{-1}$ を得た. これらは実験値 1.945 \AA , 610 cm^{-1} [2] に対応している. また, (4f¹⁰6s¹) $\Omega=8.5$ (family c) 状態では, $R_e=2.086 \text{ \AA}$, $\omega_e=488 \text{ cm}^{-1}$ を得た. Gotkis [7] の推定値 2.057 \AA , 499 cm^{-1} に対応している. T_0 の計算値は 0.52 eV であった. なお, 実験値は 0.30 eV である.

さらに F-2s, F-2p, 5s, 5p の 8 占有軌道を RAS1 とした RASCI(8|8|125) を, $R=1.976 \text{ \AA}$ では $\Omega=7.5$, $R=2.086 \text{ \AA}$ では $\Omega=8.5$ に対し実行した. 両者のエネルギー差 (T_0 相当) は 0.63 eV で, RASCI(0|8|125) より結果は悪くなった. なお, RASCI(8|8|125) の次元数は 483,922,171 である.

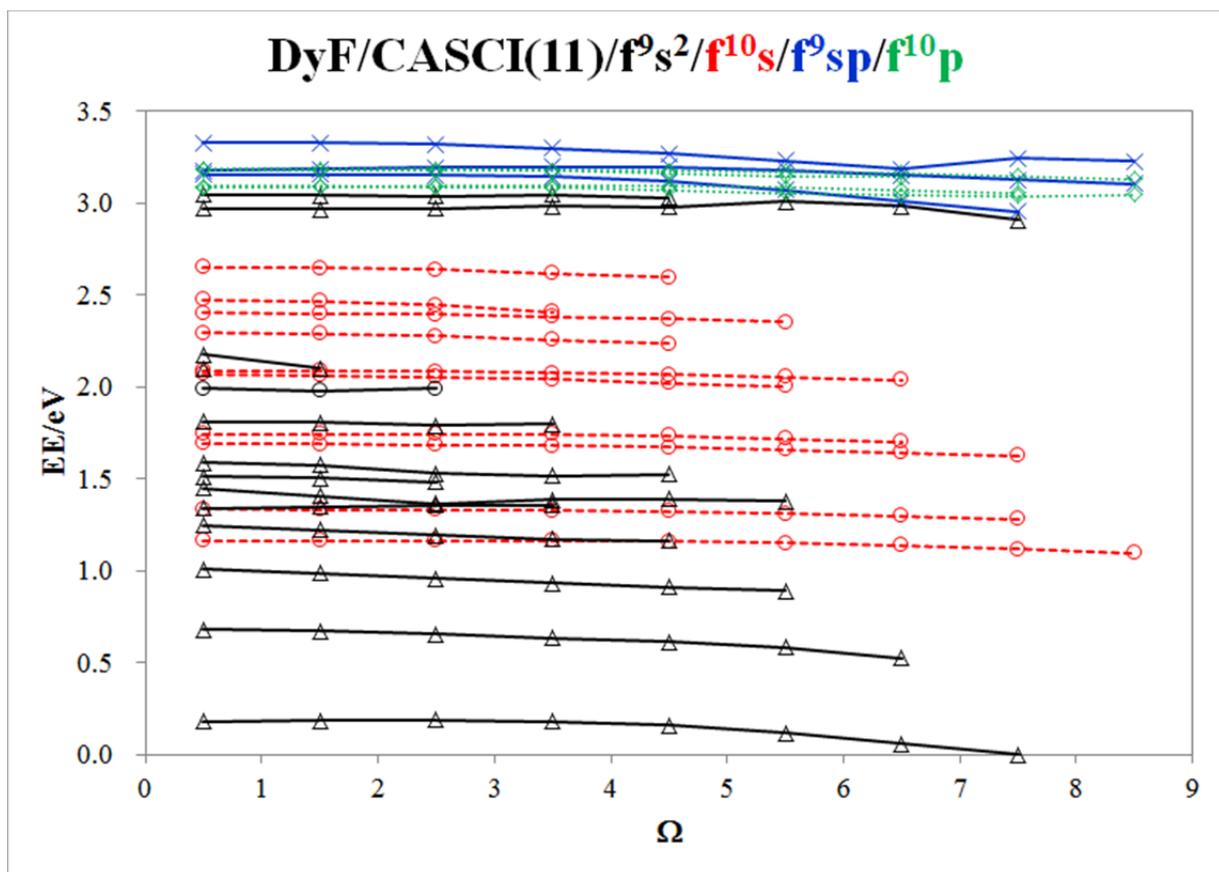


Figure 1. The low-lying electronic states of DyF classified into families.

【 参考文献 】

- [1] M. C. McCarthy, J. C. Bloch, R. W. Field, and L. A. Kaledin, *J. Mol. Spectr.* **179**, 253 (1996).
- [2] L. A. Kaledin, R. T. Holbrook, and J. A. Kunc, *J. Appl. Phys.* **83**, 3499 (1998).
- [3] S. Yamamoto, H. Tatewaki, and H. Moriyama, *Theor. Chem. Acc.* **131**,1 (2012).
- [4] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *Comput. Theor. Chem.* **980**, 37 (2012).
- [5] DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher with other contributors.
- [6] S. Knecht, H. J. Aa. Jensen, and T. Fleig, *J. Chem. Phys.* **128**, 014108 (2008).
- [7] I. Gotkis, *J. Phys. Chem.* **95**, 6086 (1991).