

## 4成分相対論的CI (KRCI) による DyF分子の励起エネルギーの計算

<sup>1</sup>中京大国際教養, <sup>2</sup>名古屋市大

○山本茂義<sup>1</sup>, 舘脇洋<sup>2</sup>

### Evaluation of the excitation energies of the DyF molecule by 4-component Kramers-restricted CI (KRCI)

○Shigeyoshi Yamamoto<sup>1</sup>, Hiroshi Tatewaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> International School of Liberal Studies, Chukyo University, Japan

<sup>2</sup> Nagoya City University, Japan

**【Abstract】** The ground and excited states of the DyF molecule have been computed by the 4-component Kramers-restricted CI (KRCI) method. These states are described as  $\text{Dy}^+[(4f)^9(6s)^2]\text{F}^-$  and  $\text{Dy}^+[(4f)^{10}(6s)^1]\text{F}^-$ , respectively. Subtle balancing between the  $4f$  and  $6s$  spinors is essential to obtain realistic excitation energy values. CI spaces are generated by allowing up to 2 electrons to excite from the inner-shell ( $5s,5p$ ) as well as from the  $(4f,6s)^{11}$  CAS reference to 125 virtual spinors. Against the experimental value of 0.30 eV, the first excitation energy has been calculated to be 0.41 eV. This has been reduced to 0.32 eV by the Davidson correction. We have improved the *EE* values compared to the previous value of 0.52 eV which was obtained without considering the excitations from ( $5s,5p$ ).

**【序】** ランタノイド化合物は化学的な応用に富むが、相対論的効果や  $4f$  電子による開殻系のため、その電子状態の研究は挑戦的な計算を要求する。本稿では二原子分子 DyF の基底状態・励起状態を扱う。F の強い電気陰性度のために、DyF の電荷分布は  $\text{Dy}^+\text{F}^-$  と表せる。F<sup>-</sup> は強い配位子とみなせる。Dy<sup>+</sup> 部分は、基底状態「X(1)7.5」では  $(4f)^9(6s)^2$ 、第1励起状態「(1)8.5」では  $(4f)^{10}(6s)^1$  と表せることは既に我々は発表している[1]。ここで、「7.5」「8.5」はΩ角運動量量子数である。

2状態間の励起エネルギーの実験値[2]は 0.30 eV である。前回[1]の計算値は 0.52 eV で、実験値と比べ過大評価されていた。2状態間で  $4f$  と  $6s$  の占有数が異なるため、両者の微妙なバランスが要求される。計算方法は、 $(4f,6s)^{11}$  CAS 参照配置からの MRCISD である。今回、内殻( $5s,5p$ )からの2電子励起も含めることにより、計算値 0.41 eV が得られたので報告する。更に size-consistency 補正により 0.32 eV が得られる。

**【計算方法】** CI 計算には DIRAC プログラム[3]の中の4成分相対論的 CI プログラムである Kramers-restricted CI (KRCI) [4]を用いる。Dyall の tz を uncontract して Dy の基底関数とする。 $(4f,6s)^{11}$  の average-of-configurations (AOC) DHF で得られたスピノルに対し、その時間反転との対を Kramers pair (KP) として使う。

F<sup>-</sup> を点電荷近似した DHF 計算が非常に良好な近似を与えることから、励起エネルギーの計算においては、Dy<sup>+</sup> 部分の電子相関エネルギーの差を求めることが本質的であると言える。内殻( $5s,5p$ )の4 KP および active ( $4f,6s$ )の8 KPs から、スピノルエネルギーが 20 au より低い 125 個の仮想 KPs への2電子励起を許して CI 空間を張り、Ω=7.5 と Ω=8.5 について固有値問題を解く。 $(4f,6s)$  で CAS 参照配置を張る。Slater 行列

式の数値は、 $\Omega=7.5$  の場合、144,538,081 である。

size-consistency 補正には、下記の Davidson correction の式を適用する。ここで、 $|C_0|^2$  は  $(4f,6s)^{11}$  の CAS 参照配置の CI-weight の合計、 $E_{CI}$  は CAS 参照配置からの 1・2 電子励起 CI のエネルギー、 $E_0$  は CASCI エネルギーである。

$$E_{\text{quad}} = (1 - |C_0|^2)(E_{CI} - E_0), \quad E_{CI+Q} = E_{CI} + E_{\text{quad}}$$

**【結果・考察】** Dy-F 核間距離 0.2 au 間隔で potential energy curve (PEC) を求め、振動解析の結果から求めた平衡核間距離が Table 1 の  $R_e$  である。基底状態、励起状態の各々の  $R_e$  における全エネルギーの差から励起エネルギー ( $EE$ ) として 0.41 eV が得られる。以前の報告値 0.52 eV に比べて実験値 0.30 eV に近づき改善されている。size-consistency 補正をすると 0.32 eV となり、更に改善される。

基底状態の  $R_e$  は実験値 3.676 au より過大評価されている。active 空間に  $F(2s,2p)$  も加えて CI 計算を行うと、 $R_e$  は縮小するが、逆に  $EE$  の値は過大になる。Dy( $4d$ )からの励起を許す場合も  $EE$  の値は過大になるが、これは、 $(4f,6s)$  とのパリティのバランスが崩れるためであろうと推測している。信頼できる値を得るには Dy( $4d$ ) と Dy( $4s,4p$ ) からの寄与を同時に考慮する必要があると考えている。しかしながら、Dy( $4s,4p$ ) まで考慮しようとする、CI 空間が増大し、現在の計算機資源の限界を超えてしまう。

$s_z$  の期待値が 5/2 に近いことから、基底・励起状態ともにスピン 6 重項で近似できる。主配置を Table 2 に示すが、数値は  $(4f,6s)$  の KP の占有状況を表している。「natural」の行は natural orbital の占有数を示す。4 重項的配置からの寄与もあるが、全体としては 6 重項とみなせる。 $l_z$  の期待値から、Dy<sup>+</sup> 部分は、基底状態が  ${}^6H_{15/2}$ 、第 1 励起状態は  ${}^6I_{17/2}$  と表せる。C<sub>2v</sub> 対称性では A<sub>2</sub> 既約表現に属す。

**Table 1.** Equilibrium bond lengths and excitation energies.

State	CI					CI+Q		$EE_{\text{exp}}$ (eV)
	$R_e$ (au)	$EE_{CI}$ (eV)	$\langle s_z \rangle$	$\langle l_z \rangle$	$ C_0 ^2$	$R_e$ (au)	$EE_{CI+Q}$ (eV)	
X(1)7.5	3.82	0	2.43	5.07	0.91	3.83	0	0
(1)8.5	3.99	0.41	2.44	6.06	0.91	3.99	0.32	0.30

**Table 2.** Dominant determinants and occupations.

State	( $[4f]_{5/2,m}$ )			( $[4f]_{7/2,m}$ )			(6s)	CI-weight	
	5/2	-3/2	1/2	-7/2	5/2	-3/2	1/2		
X(1)7.5	11	11	11	01	10	01	00	11	0.271
	11	11	01	01	10	01	10	11	0.235
(natural)	1.987	1.986	1.256	0.996	0.996	0.996	0.739	1.970	
(1)8.5	11	11	11	01	10	01	10	10	0.536
	11	11	10	01	10	01	11	10	0.187
(natural)	1.982	1.982	1.981	0.993	0.994	0.995	0.994	0.995	

## 【参考文献】

- [1] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **142**, 094312 (2015).
- [2] M. C. McCarthy, J. C. Bloch, R. W. Field, and L. A. Kaledin, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 253 (1996).
- [3] H. J. Aa. Jensen *et al.*, DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, release DIRAC16 (2016).
- [4] S. Knecht, H. J. Aa. Jensen, and T. Fleig, *J. Chem. Phys.* **132**, 014108 (2010).