

4成分相対論的CIによるDyCl分子の電子配置の同定

¹中京大国際教養, ²名古屋市大名誉教授, ³中京大IASAI○山本茂義¹, 館脇洋^{2,3}

Electronic structure of DyCl studied by 4-component relativistic CI

○Shigeyoshi Yamamoto¹, Hiroshi Tatewaki^{2,3}¹ School of International Liberal Studies, Chukyo University, Japan² Professor Emeritus, Nagoya-City University, Japan³ Institute for Advanced Studies in Artificial Intelligence, Chukyo University, Japan

【Abstract】 The ground and low-lying excited states of the DyCl molecule are investigated by the four-component relativistic CI methods. The $X7.5$ ground state is described as $\text{Dy}^+[(4f)^9(6s)^2]\text{Cl}^-$, but at large nuclear distance ($R > 4.80$ au), beyond the equilibrium nuclear distance (4.724 au), the dominant configuration changes to $\text{Dy}^+[(4f)^{10}(6s)^1]\text{Cl}^-$. Contrarily the dominant configuration of $\text{Dy}^+[(4f)^9(6s)^2]\text{F}^-$ is retained in DyF beyond the equilibrium nuclear distance (3.73 au). The $Y[0.15]8.5$, $Z[0.85]7.5$, and $[0.97]$ states are found to have a dominant configuration of $[(4f)^{10}(6s)^1]$, and the $A[16.4]8.5$ and $B[15.4]\Omega$ states have $(4f)^{10}[(6p_{1/2,1/2})^1]$.

【序】 ランタノイド化合物は, (4f)電子から生じる様々な興味深い性質が注目されている. 中でも, モノハロゲン化合物は基本的なランタノイド化合物として重要である. DyF 分子についての研究成果[1]は既に発表しており, 本討論会では DyCl 分子を扱う. DyCl では配位子 Cl^- が F^- に比べて弱いため, 電子構造が複雑になることが予想される. Kaledin ら[2]の LFT (配位子場理論) 計算や Linton ら[3]のレーザー分光の実験が報告されている. 基底状態はイオン結合 (Dy^+Cl^-) で表されるが, Dy 部分の主配置が $(4f)^9(6s)^2$ であるか, $(4f)^{10}(6s)^1$ であるか未決着である. 我々は 4 成分相対論的 CI 計算を行い, その電子構造を明らかにする. また, Linton らが観測した $Y[0.15]8.5$, $Z[0.85]7.5$, $[0.97]$, $B[15.4]\Omega$, $A[16.4]8.5$ 等の励起状態の同定も行う. (大括弧内は $k \text{ cm}^{-1}$ 単位の term energy, その右は角運動量 Ω 値.) 主配置が $(4f)^9(6s)^2$ である DyF との違いについても明らかにする. なお, 本研究の主要部は文献[4]で公表している.

【計算方法】 Dy には, Dyal tz (30s 24p 16d 11f) に 1d 2g を増強した基底関数を用いた. Cl では KTM 基底(16s 11p)に 1s 1p 2d を加えた. Dirac Hartree-Fock (DHF)計算および generalized active space configuration interaction (GASCI)計算は DIRAC プログラム[5]で行う. DHF では, (4f)と(6s)の 8 KPs (Kramers pairs)に average-of-configurations (AOC) を適用する. この 8 KPs に 11 電子を分配した CASCI を GASCI(8), さらに(6p)を加えた CASCI を GASCI(11)と表記する. GASCI(8)空間から, スピノルエネルギー 20 au 以下の 123 個の仮想 KPs へ $1 \cdot 2$ 電子励起させて GASCI(8|123)とする. 得られた CI 波動関数に対して f-shell Omega decomposition 法[1]を適用し, 多数の電子状態を family (原子の j-multiplet の分子へのアナロジー) で分類する.

【結果・考察】 § 1. GASCI(11)

GASCI(11)から, 基底状態の Ω が実験と同じく 7.5 であることが確認された. この状態

を X7.5 で表す. X7.5 との遷移双極子モーメント (TrM) のノルムが大きい (0.8387 D) 状態が励起エネルギー 2.44 eV の位置に見出された. これが B[15.4] Ω 状態である. その直上 (2.46 eV) に TrM が小さい (0.0872 D) 状態が存在し, これが A[16.4]8.5 状態である. 両状態とも主配置は $(4f)^{10}([6p_{1/2,1/2})^1$ であるが, 異なる family に属することが分かった.

A[16.4]8.5 状態の下に, $\Omega=8.5$ の状態が 1 つだけあり, これが Y[0.15]8.5 状態である. Z[0.85]7.5 と [0.97] 状態は, Y[0.15]8.5 状態と同じ Family に属す $\Omega=7.5, 6.5$ の状態である. Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5, [0.97] 状態の主配置は全て $(4f)^{10}(6s)^1$ である. A[16.4]8.5 状態と X7.5, Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5 状態との TrM 値 (0.0509 D, 0.7623 D, 1.8760 D) が順に増加している点は観測されたスペクトル (Ref.[3]の Fig. 1) と良く整合している.

§ 2. GASCI(8|123)

さらに正確なエネルギーを得るため GASCI(8|123)を行った. potential energy curves (PECs)に基づく振動解析の結果を Table 1 に与える. 基底状態 X7.5 の R_e は 4.724 au と計算された. X7.5 状態における $(4f)^9(6s)^2$ 配置の CI weight の合計は 0.69 であった. しかし, $R=4.95$ au では $(4f)^{10}(6s)^1$ 配置の CI weight の合計は 0.77 であり, R_e を超えると主配置が $(4f)^9(6s)^2$ から $(4f)^{10}(6s)^1$ に急に変ることが分かる. 伸縮振動数 (ω_e) として, 実験値 (233 cm^{-1}) に非常に近い計算値 (231 cm^{-1}) が得られた. このことは, GASCI(8|123)の高信頼性を示唆している.

Y[0.15]8.5, Z[0.85]7.5, [0.97]状態の励起エネルギー (ΔE) の計算値は, 実験の term energy (T_v) に近い (Table 1). これら 3 状態はエネルギー的に近接し, 主配置も全て $(4f)^{10}(6s)^1$ で, 同じ Family に属す. この結論は GASCI(11)の結果と整合している.

【結語】 GASCI(8|123)では(6p)が参照配置に含まれないため, A[16.4]8.5, B[15.4] Ω 状態は GASCI(11)を基に議論した. 討論会当日は, 内殻 Dy5s,5p と Cl3s,3p の 8 KPs からの 1・2 電子励起を GASCI(8|123)空間に加えた GASCI(8|8|123)計算についても報告する予定である. なお, 計算には中京大学 IASAI のコンピュータを利用した.

Table 1. Vibrational analysis for the GASCI(8|123) wavefunctions.

State	Exptl. [3]			Present computation					
	Char. ^a	T_v ^b (eV)	ω_e (cm^{-1})	Ω	N ^c	R_e (au)	ΔE ^d (eV)	ω_e (cm^{-1})	Char. at $R=4.72$ au ^e
X7.5		0	233	7.5	1	4.724	0	231	f^9s^2
				6.5	1	4.857	0.032	158	f^9s^2
Y[0.15]8.5	f^0s	0.019	291	8.5	1	4.952	0.038	270	f^0s
Z[0.85]7.5	f^0s	0.106	284	7.5	2	4.834	0.123	408	f^0s
[0.97]	f^0s	0.120		6.5	2	4.808	0.151	427	f^0s

^a Character. ^b Term energy. ^c Sequential number in a given Ω . ^d Energy difference between the $v=0$ state of each state and that of the X7.5 state. ^e Character at $R=4.72$ au.

【参考文献】

- [1] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **142**, 094312 (2015).
- [2] A. L. Kaledin *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 310 (1996).
- [3] C. Linton *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **232**, 30 (2005).
- [4] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *Theor. Chem. Acc.* **137**, 112 (2018).
- [5] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC16 (2016), written by H. J. Aa Jensen *et al.*