

【はじめに】ランタニドは配位構造や酸化状態などの化合物中での挙動が互いによく似ているものの、各元素に特徴的な光学的、磁気的な性質を有し、無機蛍光体や磁石などに広く利用されている。これらの性質は、ランタニドの価電子の $4f$ 、 $5d$ および $6s$ 軌道への占有状態に依存する。大部分のランタニド原子の基底状態は $(4f)^n(6s)^2$ であるが、La、Ce および Gd では $(4f)^{n-1}(5d)(6s)$ である。また、一フッ化物では、ランタニドは一価陽イオンとしてふるまい、 $(4f)^{n-1}(6s)^2$ 、 $(4f)^{n-1}(5d)(6s)$ および $(4f)^n(6s)$ のいずれかの電子配置が基底状態として知られている。ランタニドでは $4f$ 電子が外部の影響を受けにくく様々な電子配置が可能であるうえ、 $6s$ や $5d$ 軌道の占有状態が変化しやすいので、一ハロゲン化物や一酸化物にはたくさんの低い励起状態が存在する。これらのスペクトルの帰属には結晶場理論が主に用いられてきている。分子軌道法計算によるランタニド化合物の定量的なスペクトルデータの解析には、相対論効果や電子相関を考慮する必要があることが指摘されている。

セリウムは、三価になりやすいランタニドの中で四価の安定な化合物が知られており、強い酸化剤として利用されているなど、他のランタニドとはやや異なった性質を示す。原子状態や一フッ化物に $5d$ 電子が存在するとされるなど、他のランタニドよりもセリウムでは $5d$ 軌道が占有されやすい。実験的には一フッ化セリウム分子は $567.94 \text{ nm}(2.181 \text{ eV})$ の $\Omega' = 4.5 \leftarrow \Omega'' = 3.5$ の吸収帯により同定される。近年、この吸収を利用した蛍光励起および分散蛍光スペクトル法により、低い励起状態や振動状態が測定され、結晶場理論により電子状態が帰属されている。

本研究では、一フッ化セリウムについて測定された状態について相対論効果および電子相関を考慮した電子状態計算により電子構造および結合状態を解明する。

【計算方法】CeF 分子および Ce と F 原子の電子状態を、渡辺らの reduced frozen-core approximation (RFCA) による Dirac-Coulomb ハミルトニアンを用いた Dirac-Fock-Roothaan 法および SDCI 法で計算した。RFCA では内殻と原子価軌道を分ける必要がある。原子価部分を Ce の $5p_{\pm}$ 、 $5d_{\pm}$ 、 $6s_{+}$ および $4f_{\pm}$ と F の $2s_{+}$ 、 $2p_{\pm}$ とした。Ce の基底関数には、古賀らによる $(25s18p15d10f)$ 相対論基底関数を用い、 $6s_{+}$ に対する 2 個の p_{\pm} 型分極関数および $4f_{\pm}$ に対する g_{\pm} 型分極関数を加えた。F の基底関数には古賀らによる $(12s8p)$ 相対論基底関数を用い、 d_{\pm} 型分極関数を 2 個加えた。

対称性を $C_{\infty v}$ とし、各電子状態について核間距離 0.5 a.u. 間隔で 3.0 から 5.0 までの 5 点および 6.0 a.u. の各点でエネルギーを計算し、ポテンシャル曲線を Morse 関数で近似した。このポテンシャル曲線に対して平衡核間距離、解離エネルギーと振動状態を決定した。解離エネルギーは二つの原子を無限に離れた原子状態を基準とし、それぞれの原子の電子状態は、 $C_{\infty v}$ の対称性を保持して計算した。また、Mulliken 密度解析を行って結合状態の解析を行った。

【結果および考察】計算された基底状態、観測された状態近傍の低い励起状態、可視領域の励起状態の分光学的定数を報告された実測値とともに表 1 に示す。測定値は Ω が 4.5 の 567.94 nm の吸収帯からの蛍光スペクトルであるので、 Ω が 3.5 、 4.5 および 5.5 の状態が許容遷移として観測されうる。

計算された状態を昇順に解説する。基底状態の電子配置は $(1/2:6s_{+})(3/2:5d_{-})(-5/2:4f_{-})$ 、 Ω が 3.5 で主配置の重みが 0.91 であり、結晶場理論と一致した。また実測された Ω とも一致した。平衡核間距離お

よび振動エネルギーもよく一致した。第一励起状態は、 Ω が 2.5の(1/2:6s+)(3/2:4f-)(3/2:5d-)であるが、 Ω が4.5の状態からの蛍光スペクトルでは禁制のため観測されていない。また、この状態に近接して Ω が 2.5 の(1/2:6s+)²(5/2:4f-)がある。他の一フッ化ランタニドで基底状態にある(4f)(6s)²状態が一フッ化セリウムでは低い励起状態である。

表 1. 代表的な電子状態についての分光学的定数

配置	スピノールの型	Ω	R_e (a.u.)	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\nu(1-0)$ (cm ⁻¹)	T_0 (eV)
5200- $\alpha\alpha\beta 0$ ^(a)	(6s+)(5d-)(4f-)	3.5	3.91	5.51	556	554	0.0
		3.5 ^(b)	3.87 ^(b)	6.03±0.44 ^(c)		544 ^(b)	
5200- $\alpha(\alpha\alpha)00$	(6s+)[(5d-)(4f-)]	2.5	3.89	5.34	556	551	0.165
6200-00 $\alpha 0$	(6s+) ² (4f-)	2.5	3.80	5.34	612	608	0.173
5200- $\alpha\beta\alpha 0$ ^(a)	(6s+)(5d-)(4f-)	4.5	3.90	5.19	554	550	0.315
		4.5 ^(b)	3.88 ^(b)			540±20 ^(b)	0.087 ^(b)
6200-000 α	(6s+) ² (4f+)	3.5	3.78	5.08	621	616	0.436
5200- $\beta(\alpha\alpha)00$ ^(a)	(6s+)[(5d-)(4f-)]	3.5	3.88	5.03	555	551	0.483
		3.5 ^(b)					0.186±0.002 ^(b)
5200-0 $\alpha\alpha\beta$ ^(a)	(5d+) ² (4f+)	4.5	3.92	3.27	513	508	2.235
		4.5 ^(b)	3.92 ^(d)			474±20 ^(d)	2.181 ^(b)

(a) 下段は実測データ。(b) J. C. Bloch, *et. al.* *J. Mol. Spectrosc.* 177, 251 (1996). (c) R. C. Weast, *et. al.* "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70-th ed, CRC Press, Inc., Boca Raton, (1989). (d) R. M. Clements and R. F. Barrow *J. Mol. Spectrosc.* 107, 119 (1984).

Ω が 4.5 の状態は、蛍光スペクトルで観測された第一励起状態であると考えられる。励起エネルギーの計算値は一致しないが、 Ω が 4.5 の状態の平衡核間距離や振動エネルギーは実測値とよく一致している。これは、結晶場理論による電子配置(4f)(5d)(6s)の 0.095 eV の状態に対応すると考えられる。 Ω が 3.5 の状態として(1/2:6s+)²(7/2:4f+)および(4f)(5d)(6s)の近接した状態が計算された。これらのいずれかが、蛍光スペクトルで 0.186 eV にある励起状態と同定されたと考えられる。結晶場理論では(4f)(5d)(6s)の 0.212 eV に帰属されたが、エネルギー的に(4f)(6s)²状態であれば、結合長が観測された他の状態よりも 0.1 a.u.短く、振動エネルギーも大きいと予想される。また、 Ω が 4.5 の 2.235 eV の状態は、567.94 nm の吸収帯に対応すると考えられる。電子配置は自由 Ce⁺イオンに似て、(3/2:5d+)(5/2:5d+)(-7/2:4f+)であり、重みが 0.91 である。結晶場理論では(4f)(5d)(6s)の 2.182 eV である。(3/2:5d+)のスピノールでは 5d+に 6p+軌道が混合している。結合長がほぼ同じであるものの、実測値同様に基底状態よりも緩い結合であることが示された。

CeFの電荷は、電子状態によらず Ce が+0.7、F が-0.7 であり、形式電荷±1 に近く、イオン性が高い。不対電子の gross atomic population は Ce 上で 3.0 であり、Ce に局在化している。セリウム原子からほぼ 1 個の電子がフッ素に移動してフッ素陰イオンが生じると、残りの原子価電子は負電荷と反発すると同時に Ce を中心とする正電荷に引き寄せられて局在化していると考えられた。

【結論】一フッ化セリウム分子の Ω 、振動数および平衡核間距離は測定値と一致したが、励起エネルギーは 0.1~0.3 eV ほど高く計算された。一フッ化セリウムでは(4f)(5d)(6s)が基底状態であり、(4f)(6s)²が低エネルギー励起状態として存在する。567.94 nm の励起状態は、自由イオンに近い(4f)(5d)²であるが、5d 軌道には 6p 軌道が混合して分極している。これらの状態では原子価電子は F の負電荷に押し出されて Ce 上に局在化していて、Ce-F 結合のイオン性が高いことが示された。