

## 2E04

### 4 成分相対論 CI 計算による GdF 分子の励起状態の解析

(名市大・システム自然科学<sup>a</sup>、九大・院理<sup>b</sup>、中京大・教養<sup>c</sup>、九大・院総合理<sup>d</sup>)

○館脇 洋<sup>a</sup>、渡辺 祥弘<sup>b</sup>、山本 茂義<sup>c</sup>、三好 永作<sup>d</sup>

#### (1) はじめに

今までに実験的に研究をされた 2 原子希土類フッ化物は  $_{39}\text{YF}$ 、 $_{57}\text{LaF}$ 、 $_{58}\text{CeF}$ 、 $_{59}\text{PrF}$ 、 $_{62}\text{SmF}$ 、 $_{63}\text{EuF}$ 、 $_{64}\text{GdF}$ 、 $_{65}\text{TbF}$ 、 $_{66}\text{DyF}$ 、 $_{70}\text{YbF}$ 、 $_{71}\text{LuF}$  である。多くの分子で Laser 光による励起状態の研究が遂行され、結晶場法に基づく解析が併せて行こなわれている。しかしながら、スペクトルの帰属は明らかではない場合が多い。ここで取り上げる GdF には Kaledin 等<sup>1)</sup> による精密な実験がある。彼らの結果を以下に要約する。

- ①基底状態は $(4f)^7(6s)^2 X^8\Sigma$ 状態であり、 $\omega_e$ は $607\text{cm}^{-1}$ である。
- ②基底状態の上 $0.548\text{eV}$ に禁制遷移 $a^{10}\Delta_{\Omega}(4f)^7(5d)^1(6s)^1$ 状態( $\Omega$ :unknown)があると推定している。これは Ar laser の照射により起こるある 2 つの状態間の吸収スペクトルに論拠を置く。 $\Omega$ の値は決定されていない。
- ③基底状態の上 $1.956\text{eV}$ にある状態を $[15.8]^8\Sigma$ 状態と同定、しかし電子配置を与えていない。
- ④基底状態の上 $2.264\text{eV}$ にある状態を $[18.3]^8\Sigma$ 状態と同定、電子配置は $(4f)^7(6s)^1(5d)^1$ である。これらの同定が正しいか否か、実験では分からなかった電子配置を 4 成分相対論の理論計算を用いて明らかにするのがこの仕事の目的である。

#### (2) 計算方法

ここでは渡辺－松岡<sup>2)</sup>が開発した Configuration Interaction with reduced Frozen-core approximation (RFCI)を使用する。この方法は原子価軌道ならびに励起軌道のみを考慮に入れているが、原子価軌道がイオン殻軌道に正しく直行している基底関数で作られている点に特徴がある。Dirac-Fock-Roothaan は大成分の基底関数の数を  $N$  とすると、 $2N$  個の解を持つ。このうちの上  $N$  個の解が電子系の解であり、下  $N$  個が負エネルギー (陽電子) の解である。上  $N$  個の解を使用し配置間相互作用計算を行う(no pair approximation)。基底関数は古賀－館脇－松岡 (KTM) により開発された基底関数より組み立てた。原子価電子は Gd: $5p \times 6$ 、 $4f \times 7$ 、

$5d \times 1$ 、 $6s \times 2$ 、F:  
 $2s \times 2$ 、 $2p \times 5$  の  
合計 23 個である。

Table 1 Calculated energy levels  $\leq 1.1 \text{ eV}$

$\Omega$	basis	ref#	config	character	$R_e(\text{au})$	$T_e(\text{ev})$	$T_0(\text{ev})$	$\omega(\text{cm}^{-1})$
7/2	Ground	1	7310-000a	$(6s)^2(4f)^7$	3.726	0.000	0.000	674
5/2	aa0a	1	6310-aa0b	$(6s)^1(5d)^1(4f)^7$	3.789	0.496	0.494	640
13/2	a0aa	1	6310-a0ab	$(6s)^1(5d^+)^1(4f)^7$	3.784	0.585	0.582	633
9/2	aa0a	1	6310-aa0a	$(6s)^1(5d^-)^1(4f)^7$	3.790	0.655	0.652	639
3/2	aa0a	1	6310-ab0a	$(6s)^1(5d^-)^1(4f)^7$	3.803	0.803	0.801	632
11/2	aa0a	1	6310-ba0a	$(6s)^1(5d^-)^1(4f)^7$	3.806	0.912	0.909	630
11/2	a0aa	1	6310-a0ba	$(6s)^1(5d^+)^1(4f)^7$	3.791	0.993	0.990	623
1/2	a0aa	1	6310-a0aa	$(6s)^1(5d^+)^1(4f)^7$	3.777	1.041	1.039	637

#### (3) 結果

Table 1 に基底状態と  $T_e$  または  $T_0$  が、 $1.1 \text{ eV}$  以下の状態を掲げる。ここで例えば 7310-000a は、電子の総角運動量が  $1/2$ 、 $3/2$ 、 $5/2$ 、 $7/2$  である閉殻

スピノールが 7、3、1、0 個、開殻スピノールが各々 0、0、0、1 個ある事を意味する。a は

総角運動量が正、b は総角運動量が負を意味する。Table 2 に見るように基底状態は Gd 原子の 5d 電子が 0.6 個 F 原子の 2p 軌道に移動したイオン結合型の分子である。これは実験による同定と同じである。Numerov 法により計算された $\omega$ は  $674\text{cm}^{-1}$ と実験による $\omega_c(607\text{cm}^{-1})$ とよく一致する。

Table 2 Mulliken population and the weight for the main configuration of the ground state and state with 0.58 eV excitation energy.

Ground state													
s	p-	p+	d	d+	f	f+	Gd	s	p-	p+	d	d+	F
1.78	2.04	4.06	0.20	0.24	5.79	1.26	15.38	1.98	1.88	3.75	0.00	0.01	7.62
1.78	6.10		0.44		7.05		15.38	1.98	5.63		0.01		7.62
designation		7310-0001		6s <sup>2</sup> 004f <sup>7</sup>			0.88						
State with 0.582 eV excitation energy													
s	p-	p+	d	d+	f	f+	Gd	s	p-	p+	d	d+	F
0.87	2.06	4.10	0.09	1.12	5.72	1.32	15.28	1.98	1.91	3.82	0.00	0.00	7.71
0.87	6.16		1.21		7.04		15.28	1.98	5.73		0.00		7.71
designation		6310-a0ab		6s <sup>1</sup> 05d <sup>+</sup> 14f <sup>7</sup>			0.88						

計算された 1.1eV 以下の励起状態数は 7 個である。実験によると、基底状態の上 0.55eV に禁制遷移  ${}^{10}\Delta_{\Omega}(4f)^7(5d)^1(6s)^1$  状態( $\Omega$ :unknown)がある、とされている。今回の計算では基底状態の上 0.58eV に  $(4f)^7(5d^+)^1(6s)^1$  を持つ 6310-a0ab  $\Omega=13/2$  が存在する。実験家により与えられた同定は正しいと言って良い。

次に 1.1eV 以上 2.3eV 以下の励起状態を議論する。

$15800\text{cm}^{-1}$  (1.96 eV) と  $18300\text{cm}^{-1}$  (2.26eV) 近辺に強い吸収強度と複雑な構造を持つスペクトルがある。これらを実験家は  $[15.8] {}^8\Sigma^-$  と  $[18.3] {}^8\Sigma^-$  状態と同定している。表にはしていないが、1.1eV 以上 2.3 eV 以下には 8 個の励起状態が計算された。上記のスペクトルに対応する理論計算による状態は  $\Omega=7/2$   $(6s)^1(5d^+)^1(4f)^7$ 、 $\Omega=5/2$   $(6s)^1(5d^-+5d^+)^1(4f)^7$ 、 $\Omega=9/2$   $(6s)^1(5d^-+5d^+)^1(4f)^7$  である。いずれの状態も許容遷移であり、計算された励起エネルギーは 1.83、1.95、1.97 eV と実験値 1.96、2.26eV に極めて近い。実験による同定には LS 結合が使われている。 $[15.8] {}^8\Sigma^-$  の近傍に  ${}^8\Pi$   $(6s)^1(5d)^1(4f)^7$  と  ${}^{10}\Sigma^-$   $(5d)^1(4f)^7$  もあり実験では、仮に  ${}^8\Sigma^-$  としているが、どれを選ぶかは困難としている。計算による  $\Omega=7/2$  の状態は電子角運動量に関しては  $\Sigma$  と  $\Pi$  の混合状態、 $\Omega=5/2$  の状態はほぼ  $\Pi$ 、そして  $\Omega=7/2$ 、 $\Omega=5/2$  とともにスピン角運動量に関しては様々の状態の混合状態となる。計算による  $\Omega=7/2$  と  $\Omega=5/2$  両状態はともに  $[15.8] {}^8\Sigma^-$  の候補として妥当と考える。 $\Omega=9/2$  の状態は角運動量に関してはほぼ  $\Sigma$  状態となる。ここでは  $\Omega=9/2$   $(6s)^1(5d^-+5d^+)^1(4f)^7$  をもって  $[18.3] {}^8\Sigma^-$  とする。詳細は講演において論じる。なお本研究は J. Chem. Phys. に掲載予定である。

文献

- 1) L. A. Kaledin, J. C. Bloch, M. C. McCarthy, E. A. Shenyavskaya, and R. W. Field, J. Mol. Spectrosc. **176**, 148 (1996).
- 2) Y. Watanabe and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **109**, 8182 (1998).