

4P036

LaF⁺ の電子状態について

(名市大院システム自然*, 九大院理**) ○森山浩子*, 渡辺祥弘**, 中野晴之**, 館脇洋*

[序]

ランタニドを含むイオン性化合物は、触媒、蛍光体、磁性材料として利用されており、新しい機能性物質の開拓が期待されている。このため、ランタニドに固有な物性や反応性を電子状態理論に基づいて説明する必要があるが、それには、相対論的な取り扱いが不可欠である。

ランタニド系列の中では最も電子数の少ない原子 La は、基底状態では 5p⁶6s²5d¹ の電子配置をとる。イオン分子 LaF⁺ は、La の一フッ化物イオンである。LaF⁺ 分子は La²⁺(5p⁶nl¹)F(2s²2p⁶) (nl=6s,6p,5d,4f) の電子配置を持つため、近似的には価電子が一個の一体問題として取り扱おうと考えた。また、考慮すべき電子状態の総数も比較的少ない。このような単純な系の電子状態を、相対論を考慮して解析することは、さらに大きな系を取り扱う上での基礎として重要である。

実験では、²Δ_{3/2}、²Φ_{5/2}、²Φ_{7/2} 等の電子状態が同定され、それらの回転順位が多数観測されている。そこで、可能な電子配置すべてについて、相対論を含んだ非経験的分子軌道法を用いて、実験結果を解析する。

[計算方法]

相対論プログラム LMRFCA(reduced frozen-core approximation for linear molecule)を用いた。基底関数としては、Koga 等の uncontracted relativistic gtf(J.C.P.117,7813(2002) & J.C.P.115,3561(2001))を基に、La の Valence 用スピノールとして(11/2111/2111/211/211/422/422/1/1)、F の Valence 用スピノールとして(21/422/422/11)を用いた。Frozen Core としては、La の 1~5s、2~4p、3~4d を考え、それらのスピノールには(25,18,18,15,15)を用いた。F の 1s も Frozen Core として 12 個の pgtf を用いた。

全体としては、La の 5p 電子 6 個、nl 電子 1 個、F の 2s 電子 2 個、2p 電子 6 個を荷電子とし、系の対称性は nl 電子が決めると考えた。LaF⁺ の可能な電子配置 La²⁺(5p⁶nl¹)F(2s²2p⁶) (nl=6s,6p,5d,4f) について、frozen core DHR (Dirac-Hartree-Roothaan) 計算と SDCl(single & double excitation configuration interaction) 計算を行なった。LaF⁺ の

SDCI 計算では、 LaF^{2+} について行なった DHF 計算の軌道を用いた。

[結果]

計算の結果、 LaF^+ の基底状態は $^2\Delta_{3/2}$ となり実験と一致した。Table 1 に見るよう

	exptl	計算値	補正後計算値
$^2\Delta_{3/2}$	0.000	0.000	0.000
$^2\Delta_{5/2}$	0.034	0.125	0.133
$^2\Sigma_{1/2}$		0.302	
$^2\Phi_{5/2}$	2.050	3.651	2.219
$^2\Phi_{7/2}$	2.120	3.993	2.321
$^2\Pi_{1/2}$	3.749	3.313	3.313
$^2\Pi_{3/2}$	3.769	3.318	3.600

に、 $^2\Delta_{5/2}$ 、 $^2\Pi_{1/2}$ 、 $^2\Pi_{3/2}$ 状態についても比較的良好に実験値を再現する。しかし、 $^2\Phi_{5/2}$ 、 $^2\Phi_{7/2}$ 状態への励起エネルギーの計算値は、各々 3.65eV、3.99eV であり、実験値 2.05eV、2.12eV と大きく異なる。

	exptl	LMRFCA	
		計算値	計算誤差
$^2D_{3/2}$	0.000	0.000	0.000
$^2D_{5/2}$	0.199	0.191	-0.008
$^2F_{5/2}$	0.892	2.330	1.438
$^2F_{7/2}$	1.078	2.750	1.672
$^2S_{1/2}$	1.685	1.480	-0.205
$^2P_{1/2}$	5.209	5.209	0.000
$^2P_{3/2}$	5.593	5.301	-0.292

原子での計算誤差は Table 2 に見るように、 $^2F_{5/2}$ で 1.44eV、 $^2F_{7/2}$ で 1.67eV である。原子における計算誤差がそのまま分子に持ちこまれたのではないかと考え、分子の結果から原子の計算誤差を差し引くと、分子の計算値は $^2\Phi_{5/2}$ が 2.22eV、 $^2\Phi_{7/2}$ が 2.32eV となり実験値を良く再現した。

なお、プログラム GMC-QDPT(MC-SCF reference Quasi-Degenerate Perturbation Theory) を用いた計算結果については当日発表する。