

1P092

## 二量化した一酸化窒素分子の高度相関計算による研究

(立教大・理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, アドバンスソフト(株)<sup>3</sup>, 東大生産研<sup>4</sup>)

○田口尚貴<sup>1</sup>、望月祐志<sup>1,2,4</sup>、石川岳志<sup>1,2</sup>、田中皓<sup>3,4</sup>

### 【序】

近年、一酸化窒素に関する様々な研究がなされている。大気化学の分野では、酸性雨や光化学スモッグの原因である環境汚染物質として研究され、表面化学においては、シリコン基板表面の吸着子として関心が高まっている。量子化学では、特にその二量体、(NO)<sub>2</sub>、について注目されている。この二量体の計算による最適構造は、未だに決定打と言えるものが報告されていない。その理由は本系が、単純な分子構造であるにも関わらず複雑な電子構造を持っているためである。(NO)<sub>2</sub> を記述する為には、強相関系が扱える方法で行わなければ定量的な結果は期待出来ない。そこで本研究では、高度相関計算の手法の一つとして田中らによって開発された MRCPA (Multi Reference Coupled Pair Approximation) [1]を用いて、この系の構造決定を行い、電子状態を考察することを目的とした。

### 【計算方法】

幾何的配直として、最も安定であり、実験的に構造が決定している C<sub>2v</sub> 対称性の cis 型を取った (Figure 1)。この系は、N-N 間の結合性軌道を 2 電子占有する  $\sigma^2$  基底配置に対し、反結合性軌道に 2 電子励起された  $\sigma^{*2}$  配置などが強く混合する近接縮退系である。その為、多参照理論による解析が本質的となる。そこでまず、14 の活



Figure 1 cis 型

性軌道空間に 18 の原子価電子を分配させた CASSCF[2]を行って、静的電子相関を導入しつつ軌道を最適化した。CASSCF の結果から、参照配置を 3 つとし、動的電子相関を導入する一般的な方法である MRSDCI を行い、更なる多電子励起の効果を MRCPA4 により取り入れた。

プログラムは、積分生成、CASSCF, MRSDCI については IBM の San Jose 研究所で開発された ALCHEMY を、そして MRCPA4 は田中らの MRCPA モジュールを使用した。基底関数は、Dunning らの cc-pVDZ, cc-pVTZ, そして aug-cc-pVDZ [3]を用い、d 軌道を 5 成分、f 軌道を 7 成分とする球面調和関数とした。

構造最適化の手続きとしては、C<sub>2v</sub> 対称性下で R(N-N), r(N-O),  $\theta$  (N-N-O) の 3 変数を変えながら計算した全エネルギーを 2 次曲面にフィットして求めた。また、MRCPA は大きさについて無矛盾な理論である為、N-N 間の結合解離エネルギーについても算出した。

### 【結果と考察】

ここでは、cc-pVDZ を使って得られた結果についてまとめる。比較のために他グループの計算値 [4,5,6]、及び実験値 [7]も含めてある (Table 1)。

CASSCF の段階では、N-N 結合に関する  $\sigma^2$  と  $\sigma^{*2}$  に加えて、NO 内の  $\pi$  軌道と連携した励起配置も寄与を持つことが示された。しかし、 $\sigma^*$  への励起が過大評価されるために、N-N 距離は長すぎる。次

に MRSDCI で、参照配置からの1電子及び2電子励起によって動的電子相関が導入されて実験値に近づいた。更に、近似的に多電子励起を取り入れる Davidson の補正 (+Q) [8]を施して算出した構造は MRSDCI のそれと比べると良い。しかしながら、MRCPA4の方が実験値との対応が良い事が分かる。これは MRCPA が主要配置からの多電子励起を系統的に取り入れ、動的電子相関を精確に考慮した理論である為である。次に、他グループの結果と比較をする。B3LYP については実験値と比べると異常に N-N 結合距離が短い。他の DFT による計算も同様に過小評価していた。MRAQCC も高度相関法の一つだが、MRCPA4よりN-N距離は長い。最後に、CASPT2の結果について見ると、MRCPA4の構造よりも良い。しかし基底関数に注目すると、TZP を用いている。MRCPA4 についても基底系を aug-cc-pVDZ や cc-pVTZ に変えることにより改善される。

Table 1 cc-pVDZ による最適化の結果と他グループによる計算結果

Method	Basis set	NN(Å)	NO(Å)	NNO(deg)	Ref.
B3LYP	6-311G+(d)	1.991	1.149	101.4	[4]
CASPT2 (18in14)	6-311G(2d)	2.3271	1.1594	94.5	[5]
2R-AQCC	cc-pVDZ	2.421	1.161	93.8	[6]
CASSCF (18in14)	cc-pVDZ	2.88	1.16	90.8	this work
MRCI	cc-pVDZ	2.41	1.14	94.0	this work
MRCI+Q	cc-pVDZ	2.38	1.15	94.0	this work
MRCPA4	cc-pVDZ	2.37	1.17	94.1	this work
Expt.	$r_e$	2.2630(12)	1.1515(3)	97.169(53)	[7]

N-N 間の結合解離エネルギーを計算したところ、5.3kcal/mol (実験値は 3.1kcal/mol[9])となった: cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ を用いた計算結果についても同様の値が得られる。従って、この N-N 結合が極めて弱いことが分かる。結合の弱さは近接縮退系であるため、これは MRCPA4 の波動関数の係数から説明出来る。

本系は光化学の観点からも注目されているため、励起状態についても計算を進めている。これは、cc-pVXZ (X=D,T)で最適化した構造を用いて、aug-cc-pVXZ (X=D,T) の各基底で平均化 CASSCF/MRCPA4 によって垂直励起エネルギーを求めるものだが、詳細は当日報告させていただく。

#### 【参考文献】

- [1]K. Tanaka et al. *Theor Chim Acta*. **76** (1989) 213. [2]B. O. Roos et al. *Chem. Phys.* **48** (1980) 157. [3]<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> [4]A. Snis et al. *Chem. Phys.* **221** (1997) 1. [5]R. Sayos et al. *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 6608. [6]M. Tobita et al. *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 10713. [7]A. R. W. McKellar et al. *Mol. Phys.* **86** (1995) 273. [8]E. R. Davidson et al. *Int. J. Quantum Chem.* **8** (1974) 61. [9]C. M. Western et al. *Mol. Phys.* **44** (1981) 145.