

(NECナノエレ研¹、CREST²、産総研³) ○友成六美^{1,2}、平野恒夫²、長嶋雲兵^{2,3}

<序>

私達は 3d遷移金属原子を含む小分子の電子状態に対して、高度に電子相関を取り入れた計算を行う事によりその分光定数の研究を行っており、特にハイドライド(M-H)分子に注力している。今回はCoH分子の結果^{a)}を中心に報告する。CoH分子は実験より³Φ状態が基底状態であると確定している。しかし、³Φ基底状態に対して異なる二つの平衡核間距離(*Re*)が報告されており^{b,c)}、理論計算から*Re*を確定する必要がある。又これまでの理論計算^{d)}では、*a*⁵Φ-*X*³Φ 励起エネルギーが実験値 6625 ± 110 cm⁻¹に対して 4597 cm⁻¹しか得られておらず、高精度な再計算が必要である。

<計算方法>

基底関数はClementi-RoettiのSTF(Slater-type Functional)を基にdiffuse関数や分極関数を加えて作成した。Co原子には(9s7p5d2f1g) set, H原子には (5s3p1d) setを用いた。また、新たに作成したH原子用(5s3p2d) setも試用した。プログラムはAlchemy IIを用い、全ての計算にC_{∞v}対称性を強制して行った。*X*³Φ、*a*⁵Φ状態に対し、バレンス(Coの3s,3p,3d,4s,4p軌道、Hの1s軌道)14軌道に18電子を割り振るCASSCF計算で得られたMOを用いて、バレンス内の電子相関を取り入れるMR(multi-reference) SDCI + Q(Davidson補正)計算を行った。さらに得られた各状態の波動関数を用いて、田中らによるMRCPA(MR coupled pair approximation)法により、CI空間に対する摂動補正として多電子励起の効果を見積もった。

<結果と考察>

初めに³Φ基底状態のポテンシャル曲線の極小近傍の 2.84 a.u.におけるCASSCF計算の結果得られた主な電子配置とその係数を与える(電子配置が同じでspin couplingが異なる物は割愛)。

CSF 1: 4σ ² 5σ ² 6σ ² 7σ ²	2π ⁴ 3π ³ 1δ ³	Coef. = -0.975
CSF 2: 4σ ² 5σ ² 6σ ²	8σ ² 2π ⁴ 3π ³ 1δ ³	Coef. = 0.122
CSF 3: 4σ ² 5σ ² 6σ ² 7σ ¹ 8σ ¹	2π ⁴ 3π ² 4π ¹ 1δ ³	Coef. = -0.074
CSF 4: 4σ ² 5σ ² 6σ ² 7σ ¹ 8σ ¹	2π ⁴ 3π ³ 1δ ³	Coef. = 0.063
CSF 5: 4σ ² 5σ ²	7σ ² 8σ ² 2π ⁴ 3π ³ 1δ ³	Coef. = 0.054

CSF 3 は主電子配置から見てσ → σ*π → π*2電子励起電子配置で、遷移金属の2原子分子の結合には大きな寄与をする事が経験から分かっている。CSF 4 は基底状態の解離極限Co⁺ (3d⁸ ³F) + H⁻に至るために必要な電子配置で、4参照関数(4-Ref)を用いたMRSDCI(+Q)計算、及びMRCPA(4)計算ではCSF 1~CSF 4の電子配置を参照関数とした。5参照関数(5-Ref)計算ではさらにCSF 5の電子配置も参照関数に加えた。一方、*a*⁵Φ励起状態はHartree-Fockで記述される電子状態(電子配置 ...4σ²5σ²6σ²7σ¹8σ¹2π⁴3π³1δ³)であり、Co⁺ (3d⁷ 4s¹ ⁵F) + H⁻に解離する。MRSDCI +Q、MRCPA計算は 1 参照関数で行った。尚、CASSCF計算では⁵Φ状態の方が常に³Φ状態より低く得られ(4.8 mE_h)ており、動的電子相関を取り入れる事により³Φ状態の方が安

定(4-ef MRSDCI+Qで 28 mE_h)となり、正しい基底状態が得られた。当たり前かもしれないが、低スピン状態の方が高スピン状態よりも動的相関が大きく、CoH分子の場合、2状態のその差は殊の外大きく 34 mE_hにもなる。(2E13講演での議論を参照。)

State	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$E(X^3\Phi - a^5\Phi) / \text{cm}^{-1}$	
⁵Φ				
1-ref CI+Q	1.6261	1774	0.0	表には、得られた $X^3\Phi$ 、 $a^5\Phi$ 状態の分光定数を、実験値と共に与えてある。尚、励起エネルギーに関して、 ⁵ Φ励起状態を基準として ³ Φ基底状態とのエネルギー差をマイナス値で与えた。(マイナス符合を取り除けば、各計算方法における $X^3\Phi \rightarrow a^5\Phi$ の励起エネルギーとなる。)
MRCPA(4)	1.6320	1756	0.0	
Exp.1 ^{b)}	1.67±0.05		0.0	
Calc.d)	1.640	1599	0.0	
³Φ				
4-ref CI+Q	1.5074	1938	-6218	4個の参照関数を用いればMRSDCI+Q計算でも、特に $a^5\Phi$ 状態への励起エネルギーについて、実験値と対応の良い値 6218 cm ⁻¹ が得られる。又 ³ Φ基底状態の R_e に関しては、計算結果と比べると、二つの実験値のうち 1.516 Å (Exp.2の補正值)の方が尤もらしい。だが、 $R_e=1.516 \text{ \AA}$ とすると、4-refの計算値は実験値よりやや小さ目である。5-refを用いたMRSDCI+Q計算を行う事により、 R_e は若干延びて 1.5095 Å が得られ、実験値に近づく。また、励起エネルギーも更に改善し、かなり実験値に近い 6536 cm ⁻¹ が得られた。MRCPA(4)計算により多電子効果を取り入れる事により R_e は若干減少する。尚、5-refのMRCPA(4)計算は中途の値であり、最終結果は当日示す。 ³ Φ基底状態の振動数は、4-ref、5-refの計算で実験値をほぼ再現する。特に 5-refではMRSDCI+Q計算でも実験値と 10 cm ⁻¹ 以内での一致が見られた。
MRCPA(4)	1.5066	1929	-6331	
5-ref CI+Q	1.5095	1922	-6536	
MRCPA(4)	1.5064	1923	-6218	
Exp.1 ^{b)}	1.542	1925	-6625± 110	
Exp.2 ^{c)}	1.5313			
(同補正	1.5161)			
Calc.d)	1.487	2026	-4597	

果と比べると、二つの実験値のうち 1.516 Å (Exp.2の補正值)の方が尤もらしい。だが、 $R_e=1.516 \text{ \AA}$ とすると、4-refの計算値は実験値よりやや小さ目である。5-refを用いたMRSDCI+Q計算を行う事により、 R_e は若干延びて 1.5095 Å が得られ、実験値に近づく。また、励起エネルギーも更に改善し、かなり実験値に近い 6536 cm⁻¹が得られた。MRCPA(4)計算により多電子効果を取り入れる事により R_e は若干減少する。尚、5-refのMRCPA(4)計算は中途の値であり、最終結果は当日示す。³Φ基底状態の振動数は、4-ref、5-refの計算で実験値をほぼ再現する。特に 5-refではMRSDCI+Q計算でも実験値と 10 cm⁻¹以内での一致が見られた。

$a^5\Phi$ 状態でも計算による R_e は実験値の誤差範囲内に得られ、又、振動数に関しては先の計算と同様に³Φ基底状態よりもかなり小さな値が得られた。尚、⁵Φ状態では、MRCPA(4)計算を行うと R_e は減少し、その程度は基底状態よりもやや大きい。残りの実験値との差異、特に基底状態の R_e がまだ若干実験値よりも短い事に関しては、相対論的精算によって議論される事が今後の課題となるだろう。また、H原子の基底関数に関しても、少々議論を行う予定である。

a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* 126, 14430 (2007)

b) A. E. S. Miller, et al., *J. Chem. Phys.* 87, 1549–56 (1987)

c) S. P. Beaton, et al., *J. Mol. Spectrosc.* 164, 395–415 (1994)

d) M. Freindorf, et al., *J. Chem. Phys.* 99, 1215 (1993)