

HfH<sub>4</sub>, TaH<sub>4</sub>, ReH<sub>4</sub> の構造変形に関する相対論的研究

(阪府大院理) 久島 孝昭, 麻田 俊雄, 小関 史朗

## 【序論】

近年、遷移金属水素化物の研究は、さまざまな分野で注目されている<sup>1,2</sup>。また、Jahn-Teller 理論は分子対称性低下の理論であり、遷移金属錯体の構造の考察に応用できる重要な理論の一つである<sup>3</sup>。先に我々は、WH<sub>4</sub> および OsH<sub>4</sub> の構造変形の過程を Jahn-Teller および擬 Jahn-Teller 効果に基づき検討するとともに、スピン軌道相互作用効果を考慮することによって断熱近似における構造変形過程との違いを調査し、その結果について発表を行った<sup>4</sup>。本研究では、HfH<sub>4</sub>, TaH<sub>4</sub> および ReH<sub>4</sub> を対象とし、最も対称性の高い構造から最安定構造までの構造変形の過程を Jahn-Teller 理論に基づいて検討した。また、スピン軌道相互作用効果を考慮した解析を行い、断熱近似のポテンシャルとの違いについても検討した。

## 【計算方法】

基底関数については、遷移金属には Effective Core Potential (ECP) 基底関数である SBKJ<sup>5</sup> を用い、水素原子には 6-31G 基底関数に 1 組の p 関数を加えたものを用いた。電子状態を表す波動関数は Multi Configuration Self-Consistent Field (MCSCF) 法により求めた。なお、MCSCF 法における active orbitals には遷移元素の 5d 軌道と 6s 軌道および水素の 1s 軌道に相当する分子軌道を用いた。スピン軌道相互作用効果については、MCSCF 法により最適化した分子軌道を用いて First-Order Configuration Interaction (FOCI) 波動関数を求め、Breit-Pauli 型ハミルトニアンを有効核電荷近似(一電子近似)して計算を行った<sup>6</sup>。なお、すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS<sup>7</sup> を用いて実行した。

## 【結果と考察】

HfH<sub>4</sub> : 最も対称性の高い構造である D<sub>4h</sub> 構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)は、二つの虚数振動(884cm<sup>-1</sup>(b<sub>1u</sub>), 574cm<sup>-1</sup>(a<sub>2u</sub>))を有する。この構造はそれぞれの振動に沿って構造変形し、a<sub>2u</sub> 対称の虚数振動に沿った構造変形の場合 C<sub>4v</sub> 構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)を経由して、最終的に最安定構造である T<sub>d</sub> 構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)へ至る。また、b<sub>1u</sub> 対称の虚数振動に沿って構造変形した場合は C<sub>4v</sub> 構造を経由せずに直接 T<sub>d</sub> 構造へ至ることを見出した(図 1)。

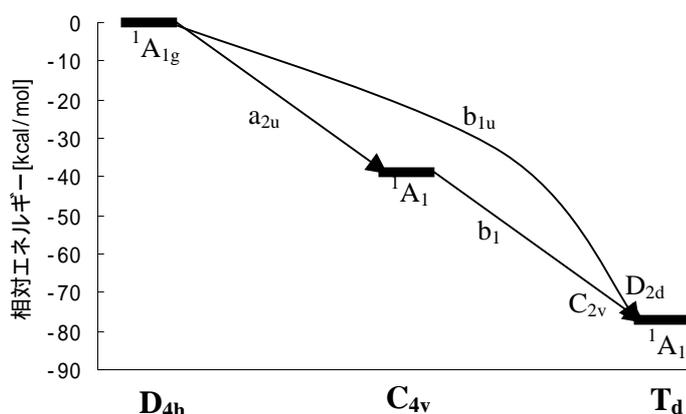


図 1 HfH<sub>4</sub> の D<sub>4h</sub> 構造からの Jahn-Teller 理論に基づく構造変形過程

これらの構造変形の過程は、全て擬 Jahn-Teller 効果によるものである。

TaH<sub>4</sub>: D<sub>4h</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1g</sub>) は、三つの虚数振動(923cm<sup>-1</sup>(b<sub>1u</sub>),749cm<sup>-1</sup>(e<sub>u</sub>),574cm<sup>-1</sup>(a<sub>2u</sub>))を有する。この構造は、それぞれの振動に沿って構造変形し、e<sub>u</sub> 対称の虚数振動に沿った構造変形の場合 C<sub>2v</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)を経由して、最終的に最安定構造である D<sub>2d</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)の励起状態である <sup>2</sup>A<sub>1</sub> 状態に至る。また、b<sub>1u</sub> 対称の虚数振動に沿って構造変形した場合

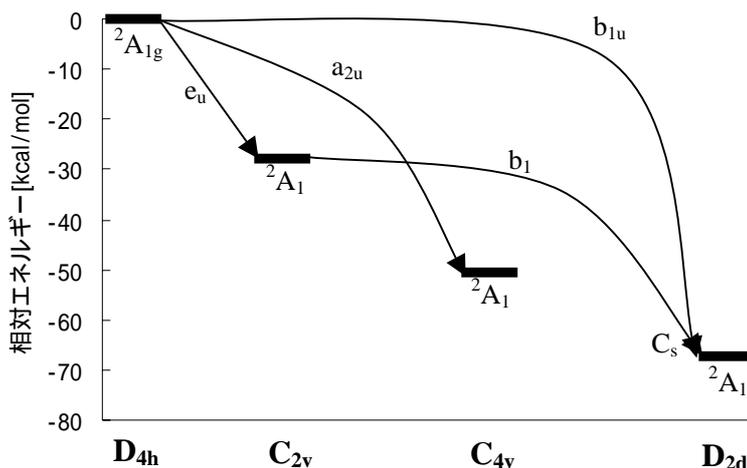


図2 TaH<sub>4</sub>のD<sub>4h</sub>構造からのJahn-Teller理論に基づく構造変形過程

はC<sub>2v</sub>構造を経由せずに直接D<sub>2d</sub>構造の励起状態である<sup>2</sup>A<sub>1</sub>状態に至る。

さらに a<sub>2u</sub> 対称の虚数振動に沿った構造変形の場合、準安定状態である C<sub>4v</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)へ至ることを見出した(図2)。これらの構造変形過程は、全て擬 Jahn-Teller 効果によるものである。

また、このことから D<sub>4h</sub> 構造の基底状態(<sup>2</sup>A<sub>1g</sub>)から最安定構造である D<sub>2d</sub> 構造の基底状態(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)を導かないことを明らかにした。よって、D<sub>4h</sub> 構造の励起状態からの構造変形について検討する必要がある。D<sub>4h</sub> 構造の励起状態からの構造変形については、当日発表する。

ReH<sub>4</sub>: D<sub>4h</sub> 構造は基底状態が<sup>6</sup>E<sub>g</sub>であり、多重度は6である。しかし、最安定構造である D<sub>2d</sub> 構造は、基底状態が<sup>2</sup>B<sub>1</sub>であり、多重度が2である。このため、D<sub>4h</sub> 構造から D<sub>2d</sub> 構造へ構造変形する際、多重度の異なるポテンシャルエネルギー曲線が交差していると考えられる。断熱近似における D<sub>4h</sub> 構造から D<sub>2d</sub> 構造までのポテンシャルエネルギー曲線は図3のようにになっている。

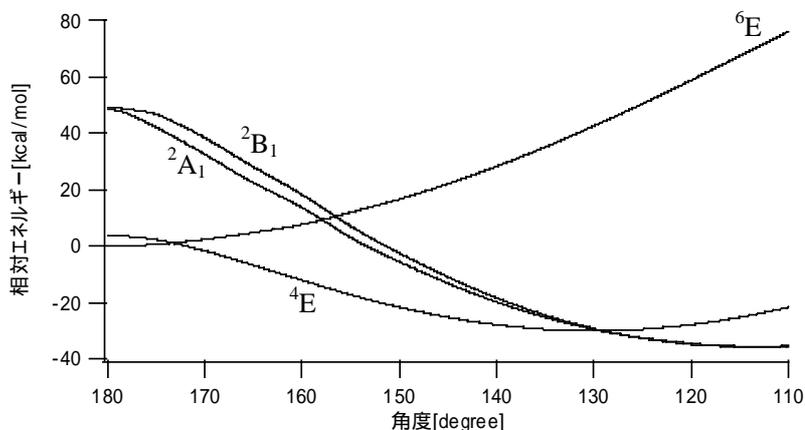


図3 ReH<sub>4</sub>の断熱近似におけるD<sub>4h</sub>構造からD<sub>2d</sub>構造への構造変形によるポテンシャルエネルギー曲線

図3を見ると、173°付近で<sup>6</sup>Eと<sup>4</sup>Eが、157°付近で<sup>6</sup>Eと<sup>2</sup>A<sub>1</sub>および<sup>2</sup>B<sub>1</sub>が、130°付近で<sup>4</sup>Eと<sup>2</sup>A<sub>1</sub>および<sup>2</sup>B<sub>1</sub>に属するポテンシャルエネルギー曲線がそれぞれ交差していることが分かる。このことから、ReH<sub>4</sub>についてはスピン軌道相互作用効果の寄与が非常に重要であると考えられる。スピン軌道相互作用効果を考慮したポテンシャルエネルギー曲線、および断熱近似のポテンシャルエネルギー曲線を比較した結果については、当日発表する。

#### 【参考文献】

- 1) Andrews: Wang, X.; Andrews, L. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 6720.
- 2) Bayse, C. A.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1348
- 3) H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1937** 161, 220
- 4) Hisashima, T.; Matsushita, T.; Asada, T.; Toyota, A.; Koseki, S. *Theoret. Chem. Acc. In preparation.*
- 5) T.R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555
- 6) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(26), 10768.
- 7) Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; Koseki, S.; et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347.