

## 2P103 Spin-orbit Coupling Effects in Rhenium Tetra-Hydrides

(阪府大院理, 山形大教\*) 久島孝昭, 麻田俊雄, 豊田東雄\*, ○小関史朗  
shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

### 【はじめに】

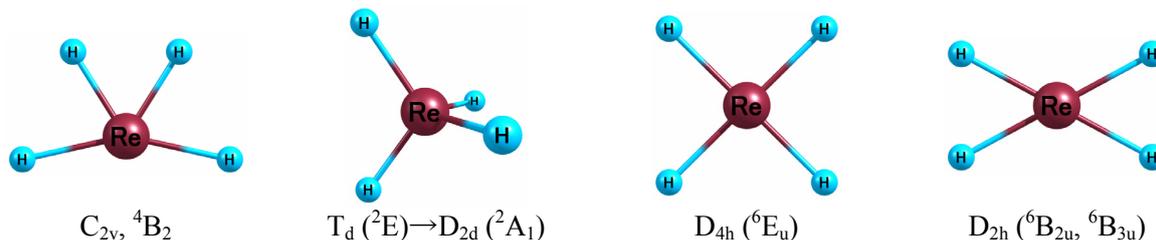
我々の研究グループでは, 遷移元素が形成する簡単な分子におけるスピン軌道相互作用効果の振る舞いを理論的に研究してきた. 本研究シリーズでは, 第三系列の遷移元素が形成する四水素化物の幾何学的構造に着目してスピン軌道相互作用効果の重要性を調査している. 本報告では, rhenium 元素が形成する四水素化物のポテンシャルエネルギー曲面に対するスピン軌道相互作用効果について考察したので報告する. 特に Jahn-Teller および擬 Jahn-Teller 理論に基づき幾何学的構造の変形過程をたどった.

### 【計算方法】

基底関数として ECP 基底のひとつである SBKJC を用い, 分極関数として rhenium 元素に 1 組の f 関数を, 水素原子に 1 組の p 関数を追加した. 分子軌道は MCSCF 法により最適化し, それらを用いて幾何学的構造の最適化を実行した. ただし, 活性空間には, 解離極限において rhenium 元素の 5d 軌道と 6sp 軌道, 水素原子の 1s 軌道に相関する 13 軌道を含めた. 相対エネルギーは multi-reference second-order Møller-Plesset perturbation theory (MRMP2) を用いて見積もりなおした. また, スピン軌道相互作用効果は, MCSCF 分子軌道を用いて first-order configuration interaction (FOCI) 波動関数を作成し, これらを用いて見積もり, スピン混合状態とそれらのポテンシャルエネルギー曲面を求めた.

### 【結果と考察】

**定常状態の構造:** rhenium tetra-hydride の最安定構造は,  $C_{2v}$  対称を有する平面構造であり, その基底状態は  ${}^4B_2$  と計算された. この構造は解離極限  $ReH_2({}^6\Sigma_g^+) + H_2({}^1\Sigma_g^+)$  とほぼ同程度の安定性を有し, どちらが安定なのか決定できるだけの差はない. また, 正四面体構造が Jahn-Teller distortion を起こした  $D_{2d}$  構造もまた比較的安定であり, 基底状態は二重項状態 ( ${}^2A_1$ ) である. このように各定常状態の構造は異なるスピン多重度を有し, これらの構造間の変形過程を考察する場合に項間交差が重要な役割を果たすことは明らかである. 高い対称性を有する構造としては  $D_{4h}$  構造も考えられる. しかしながら,  $D_{4h}$  構造は明らかに不安定であり, 実験的に観測されることはないだろう. 我々は, Jahn-Teller, pseudo-Jahn-Teller theory に基づいて定常構造について系統的に解析したので報告する.



$D_{4h}$  構造における基底状態は  ${}^6E_u$  であり, 最低励起状態  ${}^4E_u$  がエネルギー的に近接している.  ${}^6E_u$  状態は Jahn-Teller 変形 ( $e_u \otimes e_u = a_{1g} \oplus a_{2g} \oplus b_{1g} \oplus b_{2g}$  の  $b_{2g}$  振動) により平面  $D_{2h}$  構造に変形し, さらに平面  $D_{2h}$  構造は擬 Jahn-Teller 変形 ( $b_{3u}$  振動) により解離極限 ( $C_{2v} ({}^6A_1); ReH_2({}^6\Sigma_g^+) + H_2({}^1\Sigma_g^+)$ ) に至る. また,  ${}^6E_u$  状態は擬 Jahn-Teller 変形 ( $e_u$  振動) により直接解離極限に至る.

$D_{4h}$  構造の最低六重項状態のポテンシャル曲面上で  $T_d$  構造に至ることはない.  $T_d$  構造に至るには四重項状態を経て二重項状態に移することで  $T_d$  構造の基底状態 ( ${}^2E$ ) に至ることができる. あるいは Jahn-Teller 変形した  $D_{2d}$  構造 ( ${}^2A_1, {}^2B_1$ ) に至ることができる.  $D_{2d}$  構造における  ${}^2A_1$  状態と  ${}^2B_1$  状態はいずれも最低二重項状態のポテンシャルエネルギー曲面上の energy

minimum である。MCSCF レベルでは、これらの状態のエネルギー差はほとんどないが、動的相関効果を考慮すると  ${}^2A_1$  状態が最安定状態となる。これらの点についてはさらなる解析が必要である。

**Table.** 定常構造の相対エネルギー[kcal/mol].

Sym.	State	MCSCF	FOCI	MRMP2
D <sub>4h</sub>	${}^2A_{1g}$	96.4	86.7	93.4
	${}^2B_{2g}$	101.4	91.9	98.2
	${}^2E_u$	97.6	90.7	91.9
	${}^4E_u$	57.2	44.5	48.4
	${}^6E_u$	55.1	43.4	44.6
D <sub>2h</sub> (rectangular)	${}^4B_{2u}/{}^4B_{3u}$	45.6	35.5	36.2
	${}^6B_{2u}/{}^6B_{3u}$	40.8	28.2	29.1
D <sub>2h</sub> (rhombic)	${}^4B_{2u}/{}^4B_{3u}$	55.6		49.0
	${}^6B_{2u}/{}^6B_{3u}$	53.7	43.0	45.6
C <sub>4v</sub>	${}^2A_1$	17.0		5.8
	${}^2E$	51.9		31.2
	${}^4E$	24.1		9.2
T <sub>d</sub>	${}^2E$	12.9		<b>-6.7</b>
	${}^4T$	24.0		8.4
	${}^6T$	101.9		86.7
	${}^6E$	106.1		90.1
D <sub>2d</sub>	${}^2B_1$	7.2		<b>-4.0</b>
	${}^2A_1$	10.0		<b>-4.7</b>
	${}^4A_1$	(not yet)		
	${}^4E$	19.4		4.8
C <sub>2v</sub> (planar)	${}^2A_1$	42.6		33.8
	${}^4B_2$	4.9		<b>-5.1</b>
	${}^6B_2$	40.8	28.2	29.1
C <sub>2v</sub> (non-planar)	${}^2A_1$	(not yet)		
	${}^4B_1$	(not yet)		
ReH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	${}^2\Sigma_g^+$	74.9	0.9	66.7
	${}^4\Pi$	50.8		47.2
	${}^6\Sigma_g^+$	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
Re+2H <sub>2</sub>	${}^6S$	<b>-5.4</b>		<b>-2.8</b>

\*FOCI の空欄は行列の次元が 500 万を超えるので実行せず。

変形経路に沿うポテンシャルエネルギー曲線：次の 3 つの変形経路に沿うポテンシャルエネルギー曲線を計算中である：

1. 最安定二重項状態 (T<sub>d</sub>,  ${}^2E$  状態) から解離極限 ReH<sub>2</sub>( ${}^6\Sigma_g^+$ ) + H<sub>2</sub>( ${}^1\Sigma_g^+$ )へ、
2. 最安定四重項状態 (planar C<sub>2v</sub>,  ${}^4B_2$  状態) から解離極限 ReH<sub>2</sub>( ${}^6\Sigma_g^+$ ) + H<sub>2</sub>( ${}^1\Sigma_g^+$ )へ、
3. 最高対称構造 (D<sub>4h</sub>,  ${}^6E_u$  状態) から解離極限 ReH<sub>2</sub>( ${}^6\Sigma_g^+$ ) + H<sub>2</sub>( ${}^1\Sigma_g^+$ )へ。

ただし、反応経路として linear synchronous transit (LST)を用いた。経路 1 および 2 では、最安定状態のスピ多重度の異なる状態のポテンシャルエネルギー曲線の交差が起こり、スピン軌道相互作用効果が重要な役割を果たす。これらの結果については当日発表する。

#### 【参考文献】

- (1) T. Hisashima, T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, and A. Toyota, *Theoret. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 85-94 for the special issue of Prof. Mark S. Gordon.
- (2) S. Koseki, *Computational Methods in Sciences and Engineering, Theory and Computation: Old Problems and New Challenges*, edited by George Maroulis and Theodore Simos, **2008**, CP963, Vol. 1, page 257-267.