

MnH分子の高精度計算による電子状態と分光定数

(NECナノエレ研¹、お茶大²、産総研³) 友成六美¹、平野恒夫^{2,3}、長嶋雲兵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MnH分子の結果を中心に報告する。MnH分子は実験より ${}^7\Sigma^+$ 状態が基底状態であると確定しており、 ${}^7\Pi$ 励起状態との間の遷移($A\ {}^7\Pi - X\ {}^7\Sigma^+$)について多くの観測がなされてきた。また ${}^5\Sigma^+$ 励起状態についても幾つか観測がなされている。しかし、これまでの理論計算では ${}^7\Sigma^+$ 基底状態や ${}^7\Pi$ 状態の分光定数、特に平衡核間距離(r_e)、が得られておらず、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 functions) を基にdiffuse関数や分極関数を加えて作成した。Mn原子には(9s7p5d3f1g) set, H原子にはいろいろ試行の末CoH^{a)}の計算に用いたものと同じ(5s3p1d) setを用いた。プログラムはAlchemy を用い、全ての計算にC_v対称性を強制して行った。 $X\ {}^7\Sigma^+$ 、 $A\ {}^7\Pi$ 、及び $a\ {}^5\Sigma^+$ 状態に対し、バレンス(Mnの3s,3p,3d,4s,4p軌道、Hの1s軌道)14軌道に16電子を割り振るCASSCF(${}^7\Sigma^+$ 基底状態に対してはState-Averaged (SA)-CASSCF)計算で得られた軌道を用いて、3s以外の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。

<結果と考察>

${}^7\Sigma^+$ 基底状態では、CASSCF計算ではroot-flippingのため正しいポテンシャルエネルギー曲線が得られなかった。これは ${}^7\Sigma^+$ 励起状態の影響のためで、これを取り込むために2状態を同時に解き波動関数を混ぜ込むSA-CASSCF計算を行い、正しいポテンシャルエネルギー曲線を得る事ができた。MRSDCI計算はSA-CASSCF計算によって得られた軌道を用いて行った。通常の50%-50%で ${}^7\Sigma^+$ 励起状態の波動関数を混ぜた軌道を用いてMR-SDCI + Q計算を行うには、多くの参照関数が必要であり、プログラム制限まで参照関数を増やしてみたが、得られた分子定数は実験値との隔たりが残っていた。そこで、90%-10%と最低解(基底状態)の重みを大きくしたSA-CASSCF計算を行い、その軌道を用いてMR-SDCI + Q計算を行った。参照関数は50%-50% SA-CASSCF軌道を用いた場合よりも少ない(それでも15個)数で、より実験値に近い分子定数を得る事ができた。これまでになされてきた計算がごとごとく基底状態の分子定数を予測出来なかったのは、このような複雑な(つまり ${}^7\Sigma^+$ 励起状態の影響を取り入れつつ、大きな電子相関を取り入れなければならない)記述が必要な状態であるためだったのである。

表には、得られた ${}^7\Sigma^+$ 基底状態、 ${}^7\Pi$ 及び ${}^5\Sigma^+$ 励起状態の分光定数を、代表的な実験値、計算値と共に与えてある。実験による ${}^7\Sigma^+$ 基底状態の平衡核間距離(r_e)はほぼ一定で1.7308-1.7311 Åであ

り、15 個の参照関数を用いた MR-SDCI + Q 計算では 1.7358 Å の r_e を得る事ができた。この値は僅かに 0.004 Å ほど実験値よりも長い。しかしながら、MOLPRO を用いた Gauss 型の基底関数による

State	r_e / Å	ω_e / cm ⁻¹	励起 energy / cm ⁻¹	計算で相対論的效果を見積もったところ、結合長は 0.007 Å 程短くなるのが解ったので、この実験値との差は相対論的效果が入っていないためと考えられる。MR-SDCI+Q 計算による Mn-H stretching 振動数 (ω_e) は 1543 cm ⁻¹ であり、実験値 1548 cm ⁻¹ と近い値が得られた。
⁷Σ⁺ 基底状態				
13-ref CI+Q	1.7359	1540.0	-	
15-ref CI+Q	1.7358	1543.2	0.0	
Exp.b)	1.7311	1548.0	0.0	
Calc.c)	1.7502	1517.6	0.0	
⁷Π 励起状態				
3-ref CI+Q	1.64145	1653.2	17785	一方、 ⁷ Π 状態では通常の CASSCF 計算で正しくポテンシャルエネルギー曲線が得られ、また MR-SDCI 計算も CASSCF 軌道を用いて 6 個という少ない数の参照関数で行う事ができた。
6-ref CI+Q	1.64065	1658.9	17700	
Exp.b)	1.628	1623	17597	
Calc.c)	1.6537	1639.1	17813	
⁵Σ⁺ 励起状態				
15-ref CI+Q	1.6505	1561.7	2820	分光定数については、6 個の参照関数による MR-SDCI + Q 計算で得られた r_e 値 1.6407 Å は、
17-ref CI+Q	1.6501	1559.4	2733	実験値 1.628-1.638 Å より僅かに長く、これは相対論的效果で
Exp.d)	1.638		1725	
Calc.c)	1.6621	1549.9	2263	

結合長が短くなる事を考慮すると、実験と対応の良い結果が得られたと考える。MRSDCI+Q 計算による ω_e は 1659 cm⁻¹ であり、実験値 1623 cm⁻¹ より少し大きな値である。尚、15 個の参照関数を用いた MR-SDCI + Q 計算の ⁷Σ⁺基底状態から見た時の ⁷Π状態への励起エネルギーは 17723 cm⁻¹ であり、実験値 17667 cm⁻¹ より少し大きめだが良い対応を示す。⁷Π励起状態は本質的に Mn の 4p 軌道への励起であり、4p をバレンスとして扱う事が重要である。

⁵Σ⁺状態でも通常の CASSCF 計算で正しくポテンシャルエネルギー曲線が得られたが、CASSCF レベルでも主に3個の電子配置で記述されるため、CI 計算には多くの参照関数が必要になった。本質的にはプログラムの限界に近い17個の参照関数を用いたMRSDCI+Q計算で r_e 値 1.6501 Å が得られ、実験値 1.638 Å と比べ相対論効果を見逃していることを考慮しても少し長めであり、出来ることなら更なる検討を行いたい。また ⁵Σ⁺状態への励起エネルギーも約 1000 cm⁻¹ 程大きめに得られており、⁷Π状態への励起エネルギーと同程度の差が残っている。しかしながら、これ以上参照関数を増やすことはむずかしく、現状で非相対論的計算の限界に近づいたと考えている。

- a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* 126, 14430 (2007)
 b) K. P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", in NIST Chemistry WebBook
 c) S. P. Walch and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, 78, 4597 (1983).
 d) W. J. Balfour, *J. Chem. Phys.*, 88, 5242 (1988)