

4P131

第2遷移金属元素等核二原子分子の低い電子状態に対する改良された相対論的MCPによる理論研究

○副島英子¹, マサンモン¹, 森寛敏², 三好永作¹
(¹ 九大院・総理工, ² お茶大)

【はじめに】

理論計算における電子相関および相対論効果の考慮は、対象とする原子が重くなるにつれて重要となる。電子相関の考慮には、配置間相互作用 (CI) 法やクラスター展開 (CC) 法など様々な方法が提案され、広く適用されている。一方、相対論効果の考慮には、元来内殻電子の取り扱いの簡略化のために考案された有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が簡便である。われわれは Cowan-Griffin の準相対論的ハートリー・フォック (QRHF) の結果をパラメタ決定の基準にとり、相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) とそれに付随する原子価軌道を開発してきた。この MCP 法は、節を持つ原子価軌道を与えるので価電子の電子相関を正確に記述できるという点において他の ECP 法より優れている。計算量軽減の観点からは、なるべく多くの電子を内殻ポテンシャルで表すのが有効であるが、計算精度の観点からは、あらわに取り扱う電子を増やし、さらにその電子相関を考慮する必要がある。これまで遷移金属原子に対しては ns および $(n-1) d$ 電子をあらわに取り扱う $dsMCP$ とさらに $(n-1) p$ 電子もあらわに取り扱う $pdsMCP$ の2種の MCP を開発してきた。しかし、これらの MCP が与える $ns \rightarrow (n-1) d$ の励起エネルギーは QRHF の結果とは十分な一致が得られるとはいえない。この問題を解決するために 第2遷移金属に対して、 $(n-1) s$ 電子もあらわに取り扱う $spdsMCP$ を開発した。この $spdsMCP$ は $ns \rightarrow (n-1) d$ の励起エネルギーを QRHF の結果と 0.1 eV 程度以内で再現することを先行研究で示した[1]。この $spdsMCP$ を使用して、 $ns \rightarrow (n-1) d$ の励起が大切になる第2遷移金属等核2原子分子の解離エネルギーを含めたスペクトル定数を計算し、開発した $spdsMCP$ の精度を検討した。

【計算方法】

第2遷移金属等核2原子分子の低い電子状態に対するポテンシャルエネルギー曲線を描き、さらに解離エネルギーを含んだスペクトル定数を計算するために開発した $spdsMCP$ [1]を使用し、基底関数は p 型と f 型の分極関数[2]も加えて以下のものを使った。

(55111/511/3111/21/2)/[5s3p4d2f1g]

12個の $4d, 5s$ 軌道を完全活性空間 (CAS) とする CASSCF 計算を行ない分子軌道の

組を得た。Cd₂に対しては Hartree-Fock 計算を行なった。さらに、動的電子相関を取り入れるために中野の MCQDPT2 計算[3]や MP2 計算を行なった。MCQDPT2 計算や MP2 計算では 4s, 4p, 4d および 5s のすべての電子を相関させた。参考のため 4d と 5s のみの電子を相関させた計算も行なった。計算には GAMESS を使用した。

【結果と考察】

表 1 に Ag₂ と Cd₂ の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ についてのスペクトル定数の計算値を実測値と比較している。Ag₂ の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ に関して CASSCF 計算では解離エネルギーが実測値に比べて 1 eV 近くも小さく、平衡位置や振動数も悪い値であるが、動的な電子相関を取り入れることでこれらの値が劇的に改良されている。また 4d および 5s 電子のみの電子相関だけでなく、4s, 4p, 4d および 5s のすべての電子の電子相関を考慮した計算でより良い値が得られていることが分かる。

Cd₂ の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ については、もちろん、Hartree-Fock 計算では反撥的なポテンシャルしか得られないが動的電子相関を取り入れることで 0.05 eV 程度の解離エネルギーを持つ van der Waals 分子の様子が得られている。ここでは 4d および 5s 電子のみの電子相関の計算と 4s, 4p, 4d, 5s のすべての電子の電子相関を考慮した計算による大きな差は観測されなかった。他の第 2 遷移金属等核 2 原子分子の低い電子状態についての計算結果は当日発表する。

表 1. Ag₂, Cd₂ の基底状態 $^1\Sigma_g^+$ についてのスペクトル定数

分子	方法/相関させる電子	R_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	D_e (eV)
Ag ₂	CASSCF	2.873	104.6	0.744
	MCQDPT2/4d5s_corr	2.571	230.9	1.548
	MCQDPT2/4s4p4d5s_corr	2.584	186.7	1.681
	Exptl. ^{a)}	2.534, 2.530	192.4	1.65
Cd ₂	MP2/4d5s_corr	3.853	25.8	0.054
	MP2/4s4p4d5s_corr	3.756	28.3	0.066
	Exptl. ^{a)}	4.07	23.0	0.041

a) 実測値は文献[4]から得た。

【参考文献】

- [1] Y. Osanai, E. Soejima, T. Noro, H. Mori, M. S. Mon, M. Klobukowskii, and E. Miyoshi, Chem. Phys. Lett. in press (2008).
- [2] Y. Osanai, T. Noro, E. Miyoshi, J. Chem. Phys. 117 (2002) 9623.
- [3] H. Nakano, J. Chem. Phys. 99 (1993) 7983.
- [4] J. R. Lombardi and B. Davis, Chem. Rev. 102, 2431 (2002).