

CrH 分子の高精度計算による電子状態と分光定数

(NEC¹、産総研²、お茶大³) ○友成六美¹、長嶋雲兵²、平野恒夫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、これまでにCoH、MnH分子の計算結果を発表してきた^{a),b)}。今回はCrH分子の結果を報告する。CrH分子は実験より、基底状態も第一励起状態も ${}^6\Sigma^+$ 状態であることが知られており、両状態間の遷移($A\ {}^6\Sigma^+ - X\ {}^6\Sigma^+$)が多数観測されてきた^{c)}。また ${}^4\Sigma^+$ 励起状態についても観測がなされている^{d)}。しかし、これまでの理論計算では、これらの状態(基底状態ですら)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。Cr原子の基底関数のexponentには、 ${}^7S(3d^4s^1)$ 状態用のexponentと ${}^5D(3d^4s^2)$ 状態用のそれとの平均を取ったものを採用した。3dの最内側については、両状態用の最もタイトな関数を両方採用し、(9s8p6d3f1g) setとした。H原子にはCoH^{a)}やMnH^{b)}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 IIを用い、全ての計算は $C_{\infty v}$ 対称性の下で行った。各状態に対して独立に、バレンス(Crの3s,3p,3d,4s,4p軌道、Hの1s軌道由来)の14軌道に15電子を割り振るCASSCF計算、 $A\ {}^6\Sigma^+$ 、 ${}^6\Delta$ 励起状態に対しては、MnHでの経験^{b)}から目的とする状態に重みを置いたState-Averaged (SA)-CASSCF計算を行った。尚、 $A\ {}^6\Sigma^+$ 励起状態では、最低解と目的の第二解のみの2状態のSA-CASSCF計算は収束せず、Roosらの計算^{e)}を参考に第四解まで取り入れ、各解の重みを10%:70%:10%:10%としたSA-CASSCF計算を行う事により収束が得られた。 ${}^6\Delta$ 励起状態では、CASSCF計算の結果からは1電子配置で記述できる状態に見えるにも関わらず、第二解を10%ほど混ぜた90%:10%のSA-CASSCF計算を行う事により、初めてCASSCFの収束が得られた。(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)計算を行い、各状態のポテンシャル曲線を求め、そこから分光定数を計算した。

<結果と考察>

表には、得られた $X\ {}^6\Sigma^+$ 基底状態、 $A\ {}^6\Sigma^+$ 、 ${}^4\Sigma^+$ 、 ${}^6\Delta$ 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 $X\ {}^6\Sigma^+$ 基底状態の r_e は最新の値で1.655 Åであり、18個参

照関数を用いた18-ref MR-SDCI+Q計算では $r_e = 1654 \text{ \AA}$ でほぼ実験値を再現できた。Cr-Hのstretching振動数(ω_e)も、実験値 1656 cm^{-1} に対し 1657 cm^{-1} が得られ、本計算において初

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起energy / cm^{-1}
${}^6\Sigma^+$ 基底状態			
13-ref CI+Q	1.653	1654	—
18-ref CI+Q	1.654	1657	0
Exp.c)	1.655	1656	0
Calc.e)	1.641	1700	0
${}^6\Sigma^+$ 励起状態			
14-ref CI+Q	1.768	1505	11307
18-ref CI+Q	1.766	1513	11187
Exp.c)	1.786	1525	11552
Calc.e)	1.740	1594	11897
${}^4\Sigma^+$ 励起状態			
14-ref CI+Q	1.639	1857	11823
Exp.d)	$r_0 = 1.672$	--	11186
${}^6\Delta$ 励起状態			
7-ref CI+Q	1.788	1704	
Calc.e)	1.741	1530	14994

めて計算によりCrHの実験と対応の良い基底状態の分子定数を得る事が出来た。

一方、 $A {}^6\Sigma^+$ 励起状態では18-ref MR-SDCI+Q計算で得られた r_e 値 1768 \AA は、過去の計算と比べると大幅な改良が見られるものの、実験値 1.786 \AA よりもまだ 0.02 \AA も短い。これに対し、SA-CASSCF計算時の解の重みを変更したり、基底関数を追加したり、いくつか試みたが、どれも大幅な改善には至らなかった。実験から、 $A {}^6\Sigma^+$ 状態は他の状態から摂動を受けている、と示唆されている。Roosら^{e)}の計算によれば $A {}^6\Sigma^+$ 状態の上約 3400 cm^{-1} に ${}^6\Delta$ 状態があり、その分裂から出来る状態とのspin-orbit相互作用が大きいと考えられる。 ${}^6\Delta$ 状態の7-ref MR-SDCI+Q計算による r_e 値は 1.788 \AA であり、 $A {}^6\Sigma^+$ 状態の

実験値 1786 \AA に近い。相対論(spin-orbit)計算により $A {}^6\Sigma^+$ 状態の r_e は伸びると期待できる。

$a {}^4\Sigma^+$ 状態は、CASSCFの結果によれば、電子配置が $X {}^6\Sigma^+$ 基底状態と同じでスピнкаップリングが4重項な、本質的に1電子配置で記述できる状態である。14-refのMRSDCI+Q計算から $r_e = 1.639 \text{ \AA}$ 、 $\omega_e = 1857 \text{ cm}^{-1}$ が得られ、基底状態よりも r_e は短く、 ω_e は大きい。これは、これまでCoH、MnHで繰り広げたlow-spin、high-spinの議論^{a,b)}と一致する結果である。

a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* 126, 14430 (2007); b) M. Tomonari, U. Nagashima, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* 130, 154105 (2009)

c) C. W. Bauchlicher Jr., R. S. Ram, P. Bernath, C. G. Parsons, and D. Galehouse, *J. Chem. Phys.* 115, 1312 (2001)

d) R. S. Ram, C. N. Jarman, and P. F. Bernath *J. Mol. Spectrosc.* 161, 445 (1993).

e) G. Ghigo, B. O. Roos, P. C. Stancil, and P. F. Weck, *J. Chem. Phys.* 121, 8194 (2003)