

2P021

CrN 四重項状態の電子構造 (東京農大・生物産業学部) 阪井 健男

【序】CrNの電子構造の理解は、遷移金属表面上における化学反応のモデル化に欠くことができないのみならず、その電子スペクトルの分類は星間分子の同定など天文学的にも重要である。ところが、現在に至るまで実験データの蓄積が着実になされつつある一方、CrNの電子構造に対する理論的研究はごく限られている。1990年代に発表されたHarrisonらによるab initio MCSCF/MRSDCIを用いた計算は、その後のCrNの電子スペクトル解釈に対する出発点をもたらしたと言える。このHarrisonの仕事以外の信頼すべき理論研究は、Siegbahn and BloomsbergのCMRCI計算⁽²⁾があるだけである。ただし両者とも計算対象は基底状態の平衡核配置付近に限られ、ポテンシャルエネルギー曲線は与えられていない。そこで我々は、高精度のab initio CASSCF/CASPT2 理論計算によるCrNの基底状態および低い励起状態のポテンシャル形状を含む電子構造の解明を試み、'06年の分子構造討論会⁽¹⁾でその成果と残された課題について報告した。今回は、その後の展開について報告する。

【方法】1電子基底系にはRoosらによるANO-RCCからCr(21s15p10d6f4g)/[9s7p6d4f3g]、N(14s9p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g]を使用し、スカラー/1電子の相対論的効果をDouglas-Krollハミルトニアン経由で取り込んだ。MOの生成にはComplete Active Space SCF(CASSCF)を用いた。その際、Active SpaceにはCrの4s,3d,3d',4pσおよびNの2pを選択し、9原子価電子を相関させる。軸対称性を確保するために、計算はC₂対称性で実行し5状態のState Averagingを行った。4pσと3d'の取り込みに加えて、最低でも5状態のState Averagingがポテンシャル曲線の連続性の確保と解離の適正な記述に不可欠である。dynamicalな電子相関の取り込みを行うため、上記(SA-)CASSCF波動関数を元にMultiState-CASPT2 計算を行い、最終的なポテンシャル曲線と分光定数を定める。Intruder Stateを抑制するため、全ての摂動計算でImaginary Shift法(シフト値0.1au)を適用した。

CASPT2 およびMS CASPT2 を含む全ての計算はCentOS 5.2(x86_64)上で動作するMolcas6.4を用いて行った。

【結果】ここでは、分枝定数が知れているX, B状態、および実験的には未確認の三番目の⁴Σ⁻と⁴Δ状態に対するCASPT2とMS-CASPT2分光定数を次ページの表に示し、他の理論値および実験値と比較する。比較可能な状態では、今回得られた値が実験をよく再現していることが分かる。今回計算に成功した各状態の詳細な電子構造については、討論会当日に議論する。一方、今回扱ったのとは異なる対称性を持つ状態群(C₂のB表現)については、さらにActive SpaceとState Averagingの範囲を拡大して扱う必要があることも判明している。

それらの状態のポテンシャル曲線や分光定数については、励起状態におけるCASSCF/MS-CASPT2計算の技術的な問題点とあわせて討論会当日に議論する予定である。

CrN 分枝定数・実験との比較				
状態	方法	Re (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	Te (eV)
$X^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.57	927	-
	MS-CASPT2	1.57	938	
	B&S ⁽³⁾	1.62	n. a.	
	Harrison ⁽²⁾	1.62	854	
	実験値 ⁽⁴⁾	<u>1.53</u>	<u>1050</u>	
(2 nd) $B^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.71	649	2.54
	MS-CASPT2	1.69	616	2.57
	実験値 ⁽⁴⁾	<u>1.69</u>	<u>n. a.</u>	<u>2.62</u>
3 rd $^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.68	551	3.01
	MS-CASPT2	1.67	560	3.07
1 st $^4\Delta$	CASPT 2	1.71	609	3.40
	MS-CASPT2	1.71	611	3.44

【文献】

- (1) 阪井健男, 分子構造総合討論会 2006.
- (2) J.F.Harrison, Chem.Rev.2000,100,679,および引用文献.
- (3) M.R.A.Bloomberg and P.E.M Siegbahn, Theor. Chim. Acta, 1992, 81, 365.
- (4) C.Zhou, W.J.Balfour, C.X.W.Qian, J.Chem.Phys 1997,107,4473, および引用文献.