

## TiH 分子の高精度計算による電子状態と分光定数

(NEC<sup>1</sup>、産総研<sup>2</sup>、お茶大<sup>3</sup>) ○友成六美<sup>1</sup>、長嶋雲兵<sup>2</sup>、平野恒夫<sup>3</sup>

## 〈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、CrH 分子の計算結果を発表してきた<sup>a),b)</sup>。今回は TiH 分子の計算の中途結果を報告する。TiH 分子は実験から、基底状態も第一励起状態も<sup>4</sup>Φ<sup>+</sup>状態であることが知られており、両状態間の遷移( $A^4\Phi - X^4\Phi$ )が観測されている<sup>c,d)</sup>。また $B^4\Gamma$ 励起状態についても、古くから観測されている<sup>e)</sup>。しかし、これまでの理論計算では、これらの状態の分光定数が得られておらず、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。Ti 原子の基底関数の exponent には<sup>5</sup>F ( $3d^3 4s^1$ ) 状態用の exponent を採用し、最終的に(10s8p6d3f1g) set とした。H 原子には CoH<sup>a)</sup> や MnH<sup>b)</sup> の計算と同じ (5s 3p1d) 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。CASSCF、及び State-Averaged (SA)-CASSCF 計算を各状態に対して独立に行い、CI 計算用の軌道を用意するとともに、CI 計算の参照関数を選んだ。アクティブ空間にはバレンス(Ti の 3p, 3d, 4s, 4p 軌道、H の 1s 軌道由来)の 13 軌道を選び、そこに 11 電子を割り振る CASSCF 計算を、 $A^4\Phi$ 励起状態に対しては、これまでの経験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、プログラムの制約のため、3s 電子をバレンスに取り入れなかった点が、これまでの CoH、MnH、CrH 分子の計算とは異なる。

尚、 $A^4\Phi$ 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、MnH での計算<sup>b)</sup> を参考に様々なテスト計算から、第三解まで取り入れ各解の重みを 10%:80%:10%とした SA-CASSCF 計算を行う事により収束が得られた。 $^4\Gamma$ 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、CASSCF の収束が得られた。

得られた軌道を用いて、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(PEC)を求め、そこから分光定数を計算した。

## 〈結果と考察〉

表には、 $X^4\Phi$ 基底状態と  $A^4\Phi$ 励起状態の、各状態に対する最も良い計算で得られた分光定数を、代表的な実験値と Bauchlicher らの最新の計算値<sup>d)</sup>と共に与えた。

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 energy / $\text{cm}^{-1}$
$^4\Phi$ 基底状態			
15-ref CI+Q	1.779	1599	0
Exp. <sup>d)</sup>	1.779	1385.3	0
Calc. <sup>d)</sup>	1.788	1548.9	0
$^4\Phi$ 励起状態			
17-ref CI+Q	1.877	1389	10191
Exp. <sup>d)</sup>	1.867	---	10595
Calc. <sup>d)</sup>	1.888	1342.6	11237

実験による  $X^4\Phi$ 基底状態の  $r_e$  は最新の値で 1.779  $\text{\AA}$  であり、15 個の参照関数を用いた 15-ref MR-SDCI+Q 計算では平衡核間距離  $r_e = 1.779 \text{\AA}$  で、実験値と非常に良く一致している。なお、MOLPRO を用いて相対論的効果を見積もったところ、 $r_e$  に及ぼす影響は小さく (0.0002  $\text{\AA}$  程度)、この  $r_e$  値は確定的であると思われる。一方で、Ti-H の伸縮振動数 ( $\omega_e$ ) は本計算では 1599  $\text{cm}^{-1}$  が得られたのに対し、実験値は 1385.3  $\text{cm}^{-1}$  であり、200  $\text{cm}^{-1}$  もの違いがある。Bauchlicher らの IC-MRCI(+Q) 計算でも私どもと同程度の 1548.9  $\text{cm}^{-1}$  が得られており、また実験が古いため、詳細な再測定が期待される。

一方、 $A^4\Phi$ 励起状態では 17-ref MR-SDCI+Q 計算で得られた  $r_e$  値 1.877  $\text{\AA}$  は、過去の計算と比べると改良が見られるものの、実験値 1.867  $\text{\AA}$  よりもまだ 0.01  $\text{\AA}$  ほど長い。この状態を摂動するような他の状態が近傍にあるかどうか知られていない<sup>d)</sup>が、相対論的計算が期待される。なお、これよりも少ない参照関数を用いた小さな CI 計算では、滑らかな PEC を得ることが出来ず、分光定数は求めている。得られた伸縮振動数は 13899  $\text{cm}^{-1}$  であり、実験値とは比較できないが、基底状態の値よりも 200  $\text{cm}^{-1}$  ほど小さく、この事は Bauchlicher らの計算との対応が良い。励起エネルギーは、実験値 10595  $\text{cm}^{-1}$  に対して 10191  $\text{cm}^{-1}$  が得られ良い一致が見られた。

$^4\Gamma$ 励起状態の計算結果と合わせて、 $X^4\Phi$ 状態や  $A^4\Phi$ 励起状態のさらなる計算結果は詳しく報告する。

- 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, *ibid* **130**, 154105 (2009)  
c) N. Andersson, et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 3543 (2003)  
d) A. Burrows, M. Dulick, C. W. Bauchlicher Jr., P. F. Bernath,, R. S. Ram, C. M. Sharp, and J. M. Milson, *Astrophys.* **624**, 988 (2005)  
e) T. C. Steimle, et al. *J. Chem. Phys.* **95**, 7179 (1991)