

VH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、お茶の水大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、CrH分子の計算結果を発表してきた^{a),b)}。今回は、TiH分子の計算の結果、及び、VH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 $^4\Phi$ 状態であることが知られており、両状態間の遷移($A^4\Phi - X^4\Phi$)^{c,d)}、及び、 $B^4\Gamma$ 励起状態への遷移^{e)}が観測されている。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。一方、VH分子はほとんど測定がなされておらず、実験からは基底状態ですらその分光定数は知られていない。過去の計算から、基底状態は $^5\Delta$ 状態と推定されている。これまでのM-Hの実績から、私達の計算方法でVHの分光定数を予想してみたい。

<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とV原子の基底関数のexponentには、各々の原子の($3d^4 4s^2$)状態と($3d^{n+1} 4s^1$)状態用のexponentを平均したものを採用し、最終的にはそれぞれ(11s9p5d3f1g) setとした。また、これまでと同様、H原子には(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。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(金属の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(TiH、VHでは12電子)を割り振るCASSCF計算を行った。TiHの $A^4\Phi$ 励起状態と $B^4\Gamma$ 励起状態に対しては、これまでの経験を基に、目的とする状態に重みを置いたSA-CASSCF計算を行った。具体的には、 $A^4\Phi$ 励起状態では、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。 $B^4\Gamma$ 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。尚、これまでの計算とは異なり、TiH、VH分子の計算では、プログラムの制約のため、3s電子をバレンスに取り入れる事ができなかった。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の補正)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求めた。

<結果と考察>

表1には、TiH分子の $X^4\Phi$ 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Bauchilicherらの最新の計算値^{d)}と共に与えた。 $X^4\Phi$ 基底状態の実験による平衡核間距(r_e)は1.779 Åであり、21-ref MR-SDCI+Q計算による r_e は1.773 Åで

表1 TiH

States	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 E / cm^{-1}
$^4\Phi$ 基底状態			
21-ref CI+Q	1. 773	1610	0
Exp. ^{e)}	1. 779	1385. 3	0
Calc. ^{e)}	1. 788	1548. 9	0
$^4\Phi$ 励起状態			
21-ref CI+Q	1. 873	1391	10360
Exp. ^{e)}	1. 867	--	10595
Calc. ^{e)}	1. 888	1342. 6	11237
$^4\Gamma$ 励起状態			
17-ref CI+Q	1. 754	1619	18171
Exp. ^{d)}	$r_0=1. 7248$	--	18692
Calc. ^{e)}	1. 764	1592. 5	18874

あり、実験値と良く一致している。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 Å 程度)、この r_e 値は確定的である。一方で、Ti-H の伸縮振動数 (ω_e) は本計算では 1610 cm^{-1} が得られたのに対し、実験値は 1385.3 cm^{-1} で、違いが大きい。Bauschlicher らの計算でも同程度の 1548.9 cm^{-1} を与えており、実験が古い事もあり、詳細な再測定が待たれる。一方、 $A^4\Phi$ 励起状態では 21-ref MR -SDCI+Q 計算による r_e 値 1.873 Å 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 Å よりも 0.01 Å 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^{d)}が、相対論的計算が期待される。得られた ω_e は 1391 cm^{-1} であり、基底状態の値よりも 200 cm^{-1} ほど小さい事は、Bauschlicher らの計算結果との対応が良い。励起エネルギーは 10360 cm^{-1} と得られ、実験値 10595 cm^{-1} との対応は良い。 $B^4\Gamma$ 励起状態の 17-ref MR-SDCI+Q 計算による r_e 値 1.754 Å は、過去の計算値 $r_0=1.7248$ Å よりもかなり長い。励起エネルギーは、実験値 18692 cm^{-1} に対して 18171 cm^{-1} が得られた。その他の励起状態の計算結果も報告する。

VH の $^5\Delta$ 基底状態の計算結果は、表2に過去の代表的な計算結果ともにて与えてある。実験値は

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 E / cm^{-1}
$^5\Delta$ 基底状態			
18-ref CI+Q	1.6806	1716	0
Calc. ^{f)}	1.74	1590	

先述の通り無い。得られた $r_e=1.6806$ Å は過去の計算より短めだが、近年の DFT 計算からは 1.68 Å 程度の短い値が得られている。私達のこれまでの基底状態における M-H の r_e

値が良く実験値を再現していた事から、実際の VH の基底状態の r_e は 1.68 Å 程度であると考え。得られた $^5\Delta$ 基底状態の ω_e は 1716 cm^{-1} であり、過去の計算より 100 cm^{-1} 程大きめである。これまでの M-H の計算結果から、実際の VH の ω_e 値はこの値から大きく異ならないと考える。実際に測定が実現出来るよう期待される。そのほかいくつかの励起状態についても報告する。

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)

f) S. Walch and C. W. Bauchlicher Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 4597 (1983)