

相対論効果を考慮した PtCN/PtNC の分光定数の高精度計算  
(北大院理) ○小野ゆり子、野呂武司、武次徹也

【序論】 PtCNの電子基底状態は、理論計算によりこれまで $^2\Sigma$ と予測されてきたが、最近行われたミリ波分光及びサブミリ波分光の測定では、電子基底状態の角運動量は $^2\Delta$ に由来する  $\Omega = 5/2$ と報告されている[1]。本研究では、PtCNおよびPtNCに対し相対論効果と電子相関効果を考慮した高精度計算により平衡構造及び振動数を決定した。さらにスピン-軌道相互作用を考慮したエネルギー準位を計算し、電子基底状態の同定を試みるとともに、各状態における分光定数を算出し実験との比較考察を行った。

【計算方法】 PtCN および PtNC の d 軌道の占有数が異なる 5 つの電子状態に対し、相対論効果を含めた CCSD(T) レベルの計算を行った。相対論効果は 3 次の Douglas-Kroll(DK3)法により考慮した。Pt には DK3 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関用の関数を加えた基底系を用い、C, N については、関谷らの segmented quadruple zeta + polarization を適用した。さらに、それぞれ 5 状態に対して状態平均 CASSCF 法のレベルでスピン-軌道相互作用を考慮した計算を行い、各電子状態の分光定数を決定した。電子状態計算には MOLPRO2010 を用いた。

【結果と考察】 PtCN の各電子状態における平衡結合長及び伸縮振動の調和振動数を表 1 に示す。最安定状態は $^2\Sigma$ であり、 $^2\Delta$ ,  $^2\Pi$  のエネルギーは $^2\Sigma$ に対しそれぞれ 4.4, 12.8 kcal/mol となった。PtCN ( $^2\Delta$ ) の平衡結合長は  $r_e(\text{Pt-C}) = 1.908 \text{ \AA}$ ,  $r_e(\text{C-N}) = 1.167 \text{ \AA}$  となり、ミリ波分光による実測値  $r_m^{(2)}(\text{Pt-C}) = 1.900 \text{ \AA}$ ,  $r_m^{(2)}(\text{C-N}) = 1.161 \text{ \AA}$  に良い一致を示した。一方、基底状態 $^2\Sigma$ における平衡結合長は  $r_e(\text{Pt-C}) = 1.883 \text{ \AA}$ ,  $r_e(\text{C-N}) = 1.169 \text{ \AA}$  となり、とくに Pt-C の結合長について実測値より約 0.2  $\text{\AA}$  短く見積もられた。

表 1 : PtCN の各電子状態における結合長、振動数、相対エネルギー

	Bond Length / $\text{\AA}$		Frequency / $\text{cm}^{-1}$		$E$ /kcal mol $^{-1}$	Ref.
	$r_{(\text{Pt-C})}$	$r_{(\text{C-N})}$	$\nu(\text{Pt-C})$	$\nu(\text{C-N})$		
$r_e(^2\Pi)$	1.893	1.175	442	2039	12.8	this work
$r_e(^2\Delta)$	1.908	1.169	490	2184	4.4	this work
$r_e(^2\Sigma)$	1.883	1.169	510	2160	0.0	this work
$r_e(^2\Delta_{5/2})$	1.908	1.167	—	—	—	this work
$r_0$	1.90108(18)	1.16081(28)	—	—	—	[1]
$r_m^{(2)}$	1.900042(37)	1.16717(22)	—	—	—	[1]

表 2：スピン-軌道相互作用を考慮した PtCN のエネルギー準位

		$E / \text{kcal mol}^{-1}$
$E4$	${}^2\Delta_{3/2} (+ {}^2\Pi_{3/2})$	34.1
$E3$	${}^2\Pi_{1/2} (+ {}^2\Sigma_{1/2})$	34.1
$E2$	${}^2\Pi_{3/2} (+ {}^2\Delta_{3/2})$	7.3
$E1$	${}^2\Sigma_{1/2} (+ {}^2\Pi_{1/2})$	2.3
$E0$	${}^2\Delta_{5/2}$	0.0

次に、 ${}^2\Sigma$ ,  ${}^2\Delta$ ,  ${}^2\Pi$  状態に対して状態平均 CASSCF 法によりスピン-軌道結合項を計算し、スピン-軌道結合行列を対角化することにより各状態のエネルギーを見積もった。ここで各状態のエネルギーには CCSD(T)法による値を用いた。計算の結果、エネルギーの順番に入れ替わりが起こり、 ${}^2\Delta_{5/2}$  が最安定状態となることが分かった。図 1 に、 $r(\text{C-N})$  を

1.16 Å に固定し  $r(\text{Pt-C})$  を 1.66~2.14 Å の範囲で変化させたときのポテンシャル曲線を示す。 ${}^2\Delta_{5/2}$  状態に対し平衡構造近傍のポテンシャル曲面を 4 次の多項式にフィットし、 $r_e({}^2\Delta_{5/2})$  を求めたところ、 $r_{(\text{Pt-C})} = 1.908 \text{ \AA}$ ,  $r_{(\text{Pt-C})} = 1.167 \text{ \AA}$  という結果が得られ、実験値と良い一致を示した (表 1)。この結合距離における各状態の相対エネルギーを表 2 に示す。スピン-軌道相互作用を考慮した PtCN 分子の最安定状態は  ${}^2\Delta_{5/2}$  であり、第一励起状態は  ${}^2\Sigma_{1/2} (+ {}^2\Pi_{1/2})$ 、第二励起状態は  ${}^2\Pi_{3/2} (+ {}^2\Delta_{3/2})$  となることが明らかとなった。

PtNC 分子についても同様の手順で計算を行っている。結果の詳細については当日報告する。

## 【参考文献】

[1] Emi Y. Okabayashi et al., Chem. Phys. Lett., **492**, 25–29(2010).

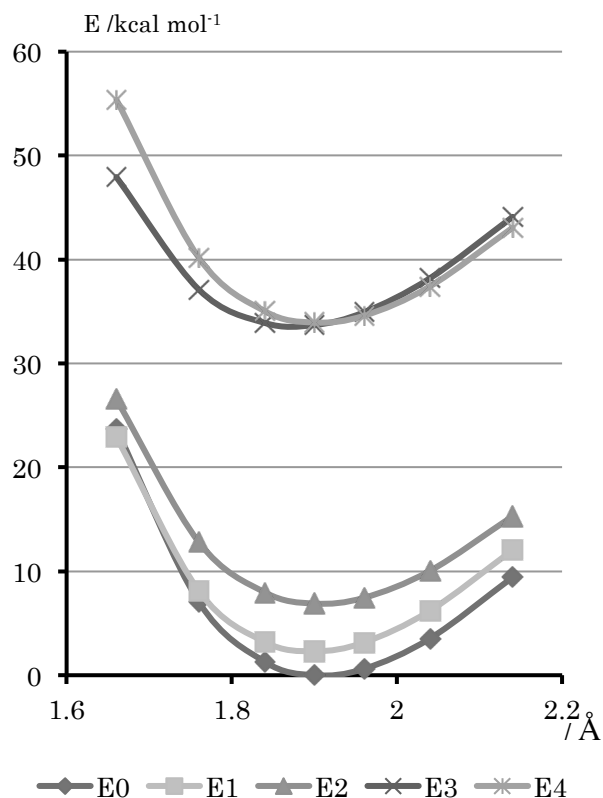


図 1:  $r(\text{Pt-C})$  を 1.66~2.14 Å の範囲で変化させたときの各状態のエネルギー