

3P091

CrN 分子の電子構造

(東京農大・生物産業学部) 阪井 健男

The Electronic Structure of CrN Molecule

(Tokyo Univ. of Agriculture) Sakai Takeo

【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、'09 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、これまで 計算例がない二重項状態に対する理論計算の結果を含めて、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 電子的相対論的効果を 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',4p σ 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。4p σ と 3d' の取り込みに加えて、四重項 A 状態に対しては最低でも 5 状態の State Averaging(SA)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。一方、2 重項 A 状態については、連続的なポテンシャル曲線を得るために 3 状態に対する SA 手続きが必要である。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。摂動計算では IEPA ハミルトニアン(シフト値 0.25au)を用い、Intruder State を抑制するため、全計算で 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 6.2(x86_64)上で動作する Molcas6.4 を用いて行った。

【結果】ここでは、分校定数が知れている X, B 状態、および実験的には未確認の三番目の ⁴ Σ^- と ⁴ Δ 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、今回扱ったとは異なる対称性を持つ状態群(C_2 の四重項および二重項 B 表現、 Π, Φ 状態)については、さらに **State Averaging** の範囲を拡大した計算を実行中である。

以上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 分光定数・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
$a^2\Sigma^-$	CASPT2	1.55	1011	0.65
	実験値 ⁽⁴⁾	<u>n. a.</u>		<u>~0.74</u>
1 st $^2\Delta$	CASPT2	1.54	1078	1.37

【文献】

- (1) 阪井健男, 分子構造総合討論会 2009.
- (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.