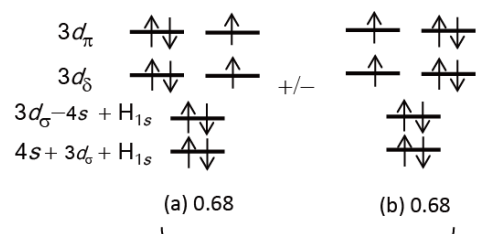


CoH の *ab initio* 計算における DK 相対論補正の奇妙な振舞(産総研¹, NEC², お茶大理³) 長嶋 雲兵¹, 友成六美², 平野 恒夫^{1,3}Strange Behavior of DK Relativistic Correction on the CoH *ab initio* Calculation(AIST¹, NEC², Ochanomizu U.³) Umpei Nagashima¹, Mutsumi Tomonari², Tsuneo Hirano^{1,3}

CoH の電子構造に関しては、Slater 型基底関数を用いて非相対論の範囲で MR-SDCI+Q および MRCPA レベルの *ab initio* 計算を行い、実験値と良く対応する分子構造や分子定数を得て、その詳細を報告した¹⁾。既に、我々の研究を含めて、一般に、周期律表で Mn より右の第 1 列遷移金属原子を含む分子について「分光精度」の計算を行う場合には相対論補正をすることが分かっている。CoH も例外ではないと考え 3 次の Douglas-Kroll (DK3) 相対論補正を行う *ab initio* 計算を行ったところ、極めて奇妙な結果を得たので、その理由を考察すると共に、DK3 の下での最も信頼出来る計算方法を模索したので報告する。計算は Gaussian 型基底関数 (GTF) を用い、 C_{2v} 対称の分子として、MOLPRO 2010.1 で行った。

我々の経験では、第 1 列遷移金属を含む分子の計算では、金属の 3d, 4s, 4p を active space とする no-core, full-valence の CASSCF を行って、その軌道を使った MR-SDCI+Q の計算を行い相対論補正を加えれば、ほぼ構造、振動数、双極子能率の実験値を再現出来ることが分かっている²⁾。CoH に関して、3 種類の DK3 で最適化された GTF を使って DK3 ハミルトニアンのもとで計算した結果が表 1 の (1), (2), (3) である。実験値と較べて明らかに結合距離が短かすぎるし、従って伸縮振動数も高すぎる値になっている。つまり、DK3 法の overshooting なのである。

一般に、相対論補正を施すと核上に分布を持つ遷移金属原子の s 軌道は収縮し、他の軌道は広がる。³Φ CoH の電子配置は図 1 に示すように、 C_{2v} 対称のもとでは、 B_1 と B_2 の 2 重縮退した状態として求

³Φ CoH B_1 : (a) + (b), B_2 : (a) - (b)Table 1. Equilibrium structure and vibration frequency of ³Φ CoH at various levels of calculation.

Basis sets ^{a)}	Active space		DK or				
	CASSCF	MR-SDCI	NR	$r_e / \text{\AA}$	$r_0 / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	ν / cm^{-1}
0) Exp. (<i>cf.</i> , Tomonari et al (2007) ¹⁾)				1.516	1.526	1925	1856
1) 5ZP ANO-RCC	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.507	1.523	2002	1965
2) aV5Z-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.507	1.523	2004	1973
3) Sap-aQZP-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.506	1.533	2010	1987
3) Sap-aQZP-DK	3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.506	1.533	2010	1987
4) Sap-aQZP-NR	3d,4s,4p	3d,4s,4p	NR	1.517	1.531	1923	1879
5) Sap-aQZP-DK	3s,3p,3d,4s,4p	3d,4s,4p	DK3	1.516	1.522	1919	1845
6) Sap-aQZP-NR	3s,3p,3d,4s,4p	3d,4s,4p	NR	1.509	1.519	1970	1843

^{a)} Sap: Sapporo GTF

まり、それぞれが b_1 型の縮退した 2 個の配置関数の和と差として表される。Co と H を結びつけるのは、図 1 に示すように、Co の $4s-3d_g$ の混成軌道と H $1s$ との間の 2 個の結合性軌道であるため、相対論効果を取り入れた計算では、 $4s$ 軌道の収縮が顕著になって結局 Co-H 結合が短くなる。その上、 $3d$ 軌道が膨らんで $4s$ 電子を十分に遮蔽しないことも考えられる。Hydride 以外の第 1 列遷移金属を含む分子でも相対論効果を取り入れた計算では金属-配位子間の結合距離は短くなるが、hydride の場合のように金属の $4s$ 軌道が配位子の $1s$ 軌道と直接相互作用して結合が出来ていない場合は、相対論効果による結合距離の短小化はせいぜい 0.001 \AA 程度で、余り顕著ではない。

基底関数にも注意が必要である。一般に、相対論補正を行うためには、相対論のもとで最適化された基底関数を使用することが必要であり、非相対論計算を行うときは非相対論のもとで最適化された基底関数を使用することが必要である³⁾。Sapporo-GTF 基底関数ライブラリ⁴⁾には、両者が用意されているので、(3)と同じやりかたで、非相対論レベルの計算を行ったのが、表 1 の(4)である。奇妙なことに、相対論効果を無視した(4)の結果は結合距離、振動数の両者とも、実験値を極めて良く再現している。しかし、より低い近似の計算結果の方が、より正しく現実を再現しているということは、*ab initio* の原理に反している。つまり、偶発的な一致なのであろう。CoCN の基底状態 $^3\Phi$ の計算⁵⁾には、相対論効果の補正が必須だったので、(4)の結果を鵜呑みにしてはならない。

表 1 の(5)は、DK3 の近似のもとで、Co の内核の $3s$ 、 $3p$ を CASSCF の active space に入れて、 $3s$ と $4s$ 軌道を意図的に広げた結果である。今度は *ab initio* の原理通り、結合距離も振動数も実験値を良く再現している。この方法を非相対論的に行ったのが(6)であるが、結合距離、振動数は実験値とは乖離した結果になった。上記のように、非相対論計算では、full-valence の計算で充分なのである。

(5)の方法で、結合距離と振動数に関して実験値を再現出来たが、もう一つの重要な要素である電荷分布を反映している双極子能率の値はどうなっているのだろうか。よい *ab initio* 計算とはこの 3 者がともに正しい実験値を再現していなければならない。MR-SDCI 計算の波動関数の期待値としても求まる双極子能率は MR-SDCI 計算での CI 展開における truncation のため、必ずしも正しい双極子能率の値を示さない。エネルギー的に効かなくても、電荷分布に寄与する配置関数が切り捨てられている可能性があるからである。実験は Stark 効果で求めるので、それに対応したエネルギーの電場微分としての双極子能率を求めて見た。

方法 (3)、(4)、(5)、(6)の電場微分の双極子能率は、それぞれ、2.60 (2.68)、2.82 (3.00)、1.17 (2.74)、13.8 (3.40) D となり (括弧内には期待値を示す)、いずれも実験値⁶⁾の 1.88(8) D とは異なった値になっている (特に方法(6)はひどい結果になっている)。電荷分布には、荷電子の動的電子相関が効く筈なので、現時点で最も良い方法である (5)で、MR-SDCI の active space に Co の内核である $3s$ 、 $3p$ を加えた計算を試みている。これで、CASSCF と MR-SDCI の両者でバランスの取れた計算になる。膨大な CPU 負荷なので本要旨には間に合わないが、その結果に期待したい。

¹M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144307 (2007).

²T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, P. Jensen, *J. Molecular Spectrosc.*, **250**, 33 (2008).

³平野 恒夫, 長嶋 雲兵, Per Jensen, 第 5 回分子科学討論会, 1E20 (2011).

⁴<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do>

⁵T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *Mol. Phys.*, **105**, 599 (2007).

⁶H. Wang, X. Zhuang, T.C. Steimle, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114315 (2009).