

分子軌道計算における  $N_2^-$  および  $O_2^-$  の基底状態の diffuse 関数依存性(城西大院理<sup>1</sup>, 愛媛大院理<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>) ○寺前裕之<sup>1</sup>、長岡伸一<sup>2</sup>、長嶋雲兵<sup>3</sup>Diffuse function dependencies on ground state of  $N_2^-$  and  $O_2^-$ 

## by molecular orbital calculations

(Josai Univ.<sup>1</sup>, Ehime Univ.<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>)○Hiroyuki Teramae<sup>1</sup>, Shin-ichi Nagaoka<sup>2</sup>, Umpei Nagashima<sup>3</sup>

【はじめに】 Diffuse 関数は、通常の中性状態で定められた基底関数に加える、より大きく広がった基底関数で、アニオン種のような広い電子分布をもつ化学種の電子状態をより正確に表現するには必須であると考えられている。例えば 6-311++G\*\*基底関数などは diffuse 関数を加えた基底関数系であって、アニオン状態の計算に今日普通に用いられている。

Amih Sagan らは、HF/6-311++G レベルによる分子軌道計算により、基底関数に diffuse 関数を加えなかった場合には  $H_2^-$  の核間距離が 1.3742 Å となり  $H_2$  に比べて非常に長くなるが、diffuse 関数を加えると 0.7564 Å となり  $H_2$  の 0.7383 Å と似た値となり、容易に  $H_2^-$  のもっともらしい安定構造を求めることが出来ることを示した。一方で 6-311++G\*\* の diffuse 関数の exponent 値を変化させた時の  $H_2^-$  の全エネルギー変化を確認し、exponent 値と核間距離をパラメータとした場合のエネルギー極小値が存在しないこと、つまり通常分子軌道計算の範囲内では安定な状態の  $H_2^-$  が存在しないことを示唆した[1]。実験的には  $H_2^-$  は temporary anion で共鳴安定状態であると考えられており[2]、このことは実験と矛盾しない。

本研究では、 $N_2^-$ 、 $O_2^-$  について  $H_2^-$  と同様に diffuse 関数の  $\zeta$  値を変化させていき、それに伴う全エネルギー変化を計算し、それらの電子状態についての検討を行った。

## 【計算方法】

分子軌道計算は全て MP2 レベルで行った。基底関数として aug-cc-pVDZ、aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVQZ を用いた。さらに各基底関数のうちの aug-にあたる部分の diffuse 関数に関しては固定せず s 型および p 型軌道の exponent 値を変えていき、その各  $\zeta$  値での  $N_2^-$ 、 $O_2^-$  の最適化構造計算を行った。ただし cc-pVDZ 以外では diffuse 関数の s 軌道と p 軌道の exponent 値の比は簡単化のため一定と仮定した。すべての計算は Gaussian09 Rev. A.02 を使用した[3]。

## 【結果と考察】

$N_2^-$  は Birtwistle と Herzenberg が共鳴電子散乱による  $N_2$  の振動励起により 1971 年に[4]、また  $O_2^-$  は Rolfe がアルカリハライド中、低温での  $O_2^-$  の放出スペクトルにより 1964 年に[5]、実験的に確認されていると考えられている。

MP2/aug-cc-pVQZ レベルの計算結果として、図 1 に diffuse 関数の exponent 値の変化に伴う  $N_2$  および  $N_2^-$  の全エネルギー変化を示し、表 1 には計算された結合距離と全エネルギーを示した。図 2 に diffuse 関数の exponent 値の変化に伴う  $O_2$  および  $O_2^-$  の全エネルギー変化を示す。この計算では簡単のため aug-cc-pVQZ の diffuse 関数の  $\zeta_s$  と  $\zeta_p$  の比を一定に保ち、 $\zeta_s$  を 10 から 0.001 まで変化させていった。このように一旦、diffuse 関数を与えらるともっともらしい核間距離が計算により得られることがわかる。

$N_2^-$  の全エネルギーは  $N_2$  のそれよりも高く計算されたが、diffuse 関数の exponent 値が小さくなる ( $\langle r \rangle$  が大きくなる) と、 $N_2^-$  と  $N_2$  の全エネルギー差はほぼ 0 に近付いた。これは、軌道の広がり  $\langle r \rangle$  が大きくなると、 $N_2^-$  が窒素分子と自由電子 ( $N_2 + e^-$ ) の状態になるからである。また全エネルギーは exponent 値に対して極小値を持たない。ここでは示していないが、

基底関数を aug-cc-pVTZ に変えた場合、また aug-cc-pVDZ として、s 軌道、p 軌道共に exponent 値を変化させた場合も同様の結果となった。以上の結果から、 $\text{N}_2^-$  は真空中では単独で存在しない事が考えられる。

一方、 $\text{O}_2^-$  の場合の結果は  $\text{N}_2^-$  の場合と異なり、 $\text{O}_2^-$  の全エネルギーは常に  $\text{O}_2$  の全エネルギーよりも低く計算され、また、ある一定の diffuse 関数の exponent 値 (図 2 中の矢印) で極小値を得た。このことから、 $\text{O}_2^-$  は  $\text{O}_2$  と異なる電子状態で存在しうることが考えられる。なお、この極小値を与える exponent 値は aug-として与えられるものと同一であったことは興味深い。

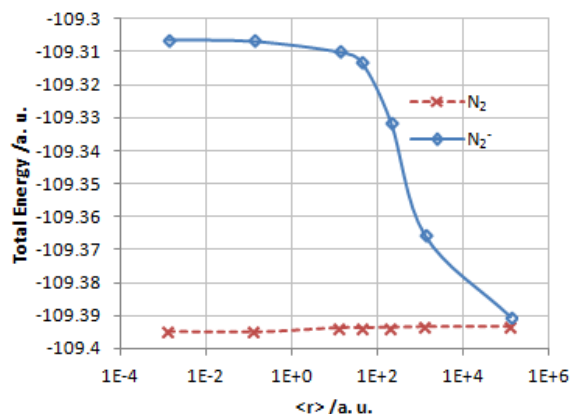


図 1 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された  $\text{N}_2$  および  $\text{N}_2^-$  の全エネルギー変化。

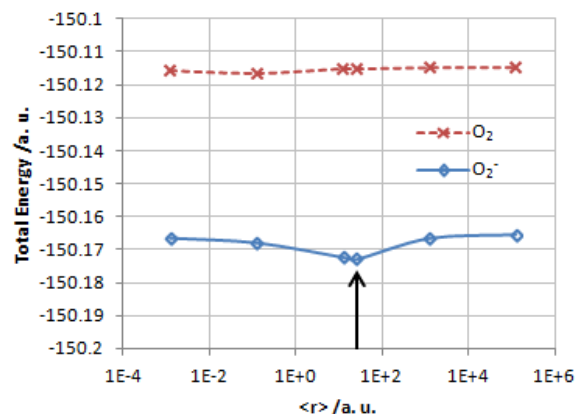


図 2 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された  $\text{O}_2$  および  $\text{O}_2^-$  の全エネルギー変化。矢印は  $\text{O}_2^-$  のエネルギー極小値を示す。

表 1 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された結合距離と全エネルギー、 $\zeta$  値の太字は aug-cc-pVQZ の diffuse 関数の exponent 値を示す。

| $\zeta_s$      | $\langle r \rangle$ / a. u. | $\zeta_p$      | Bond Distance / Å |                | Total Energy / a. u. |                |
|----------------|-----------------------------|----------------|-------------------|----------------|----------------------|----------------|
|                |                             |                | $\text{N}_2$      | $\text{N}_2^-$ | $\text{N}_2$         | $\text{N}_2^-$ |
| 10             | 0.00125                     | 8.05637        | 1.11071           | 1.19189        | -109.39470           | -109.30631     |
| 1              | 0.125                       | 0.80564        | 1.11072           | 1.19183        | -109.39483           | -109.30674     |
| 0.1            | 12.5                        | 0.08056        | 1.11064           | 1.19045        | -109.39373           | -109.31001     |
| <b>0.05464</b> | 41.86862                    | <b>0.04402</b> | 1.11072           | 1.17807        | -109.39369           | -109.31322     |
| 0.025          | 200                         | 0.02014        | 1.11072           | 1.11926        | -109.39360           | -109.33138     |
| 0.01           | 1250                        | 0.00806        | 1.11066           | 1.11106        | -109.39347           | -109.36576     |
| 0.001          | 125000                      | 0.00081        | 1.11065           | 1.11076        | -109.39338           | -109.39056     |

以上の計算結果をまとめると、これらのアニオン種の計算には diffuse 関数を通常の基底関数に加えることで、一見もっともらしい計算結果が得られるが、diffuse 関数の exponent 値に対してエネルギー極小値を持たない場合がある。 $\text{O}_2^-$  は計算上も存在しうることがわかるが、 $\text{H}_2^-$  と同様に  $\text{N}_2^-$  は通常の分子軌道計算では求められないことがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] Amih Sagan, et al., *J. Comput. Chem. Jpn.* **12**, 190 (2013)
- [2] M. F. Falcetta, et al., *J. Phys. Chem. A*. DOI: 10.1021/jp5003287
- [3] Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] D. T. Birtwistle, and A. Herzenberg, *J. Phys.* **B4**, 53 (1971).
- [5] J. Rolfe, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1664 (1964).