

## Free Complement - Chemical Formula Theoryによる金属間結合の研究

<sup>1</sup>量子化学研究協会研究所  
○中嶋浩之<sup>1</sup>, 黒川悠索<sup>1</sup>, 中辻博<sup>1</sup>

**Study of the Metal-Metal Bonds  
by the Free Complement - Chemistry Formula Theory**

○Hiroyuki Nakashima<sup>1</sup>, Yusaku I. Kurokawa<sup>1</sup>, Hiroshi Nakatsuji<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

**【Abstract】** Free Complement - Chemical Formula Theory (FC-CFT) was proposed for solving the Schrödinger equations of atoms and molecules by combining the exact FC theory with a theory that designs the wave function to have the structure of its chemical formula, which is referred to as CFT. In the present study, we applied the FC-CFT-V(variational) to several basic molecules and also the studies of metal-metal bond. In the application to C<sub>2</sub>, the reliable potential energy curves for ground and many excited states were obtained. In the application to Cr<sub>2</sub>, the characteristic shape of its ground-state potential energy curve was qualitatively reproduced. We will present more high-level calculations in the conference with the detailed analysis of metal-metal bond character.

**【序・方法】** Free Complement - Chemical Formula Theory (FC-CFT) は、分子構造式や化学反応式に代表される Chemical Formula に基づき波動関数を構築する Chemical Formula Theory (CFT) [1]を出発に、シュレーディンガー方程式の一般的解法である Free Complement (FC) 理論[2]を適用し、化学者の理解と直感的予言をアシストしつつ正確な予言を導く理論として提案された[1]。CFT では、原子の基底・励起状態を含む atomic states から、原子自身と分子の波動関数を構成する。これを初期関数として FC 理論を適用することで、状態間の直交性とハミルトニアン直交性が満足され、基底・励起状態に対応する波動関数が同時に求まる。本研究では、積分困難な  $r_{ij}$  項を除外し変分法(積分法)で解を求める FC-CFT-V(variational)法を用い、基礎的な分子の基底・励起状態とポテンシャルカーブの計算に応用した。

**【結果・考察】** 原子の基底・励起状態の準位は、Moore のテーブル(Atomic Energy Levels) [3] として詳細に与えられ、非常に有用である。例えば、C 原子の valence 状態は、35000 cm<sup>-1</sup> より低い位置に <sup>3</sup>P( $s^2p^2$ ) (基底状態)と <sup>1</sup>D( $s^2p^2$ ), <sup>1</sup>S( $s^2p^2$ )及び  $sp^3$  配置の <sup>5</sup>S( $sp^3$ ) が存在する。それより高い状態は、60000 cm<sup>-1</sup> 以上のギャップがある。そのため、C 原子の化学は、結合に寄与する free electron を持つ <sup>3</sup>P( $s^2p^2$ )と <sup>5</sup>S( $sp^3$ ) が特に重要であることが示唆される。これらの atomic states から C<sub>2</sub> 分子の波動関数を構築し、FC-CFT-V( $n=1$ )により基底・励起状態のポテンシャルカーブを計算した(図 1(左))。重要な lower 4 states: X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>, B<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>, B<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>は、文献(MCSCF + extrapolation)[4]とほぼ一致し、各状態間の関係も正しく求まった。また、図 1(右)に、基底状態の波動関数( $n=0$ )における各結合配置の amplitude をプロットした。解離極限は C 原子: <sup>3</sup>P( $s^2p^2$ )だが、結合位置では <sup>3</sup>P( $s^2p^2$ )から構成される 2 重結合配置の寄与は減少し、<sup>5</sup>S( $sp^3$ )から構成される 4 重結合配置の寄与が大きい。しかし、前者も 0.4 程度の寄与があり、実際の結合描像は、4 重結合と 2 重結合の間であることを示している。一方、C<sub>2</sub> 分子の σ back bond が CH 結合に置き換わる C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> では、 $sp^3$  の寄与が dominant となった。

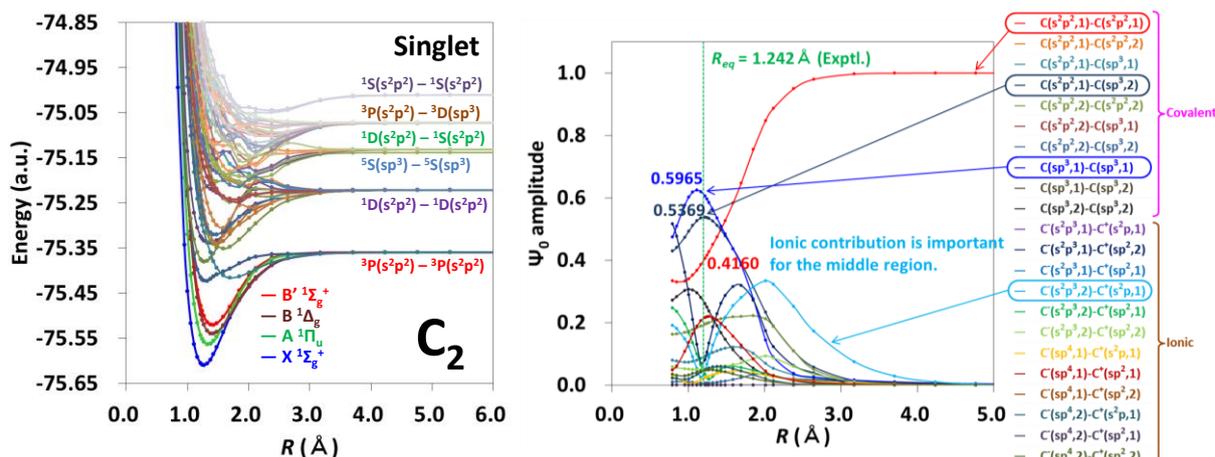


図 1.  $C_2$  分子: 基底・励起状態のポテンシャルカーブ(左)と各結合配置の amplitude の解析(右)

次に、 $Cr_2$  分子とその金属間結合の研究に応用した。 $Cr$  原子は、 $^7S(3d^54s)$  (基底状態) と  $^5S(3d^54s)$ ,  $^5D(3d^44s^2)$  が  $< 8000\text{ cm}^{-1}$  に存在するが、それより上は  $20000\text{ cm}^{-1}$  以上のギャップがある。そのため、まずこれらの 3 つの lower atomic states から  $Cr_2$  分子の波動関数を構築した。 $^7S(3d^54s)$  から構成される 6 重結合配置と  $^5S(3d^54s)$ ,  $^5D(3d^44s^2)$  から構成される 4 重結合配置が作られるが、まずは基底状態を対称に、6 重結合配置を初期関数として、FC-CFT-V 法の簡単なテスト計算 ( $n=1$  and  $n=2$  only for singlet pair on active 3d, 4s) を行った。図 2 に、基底状態 ( $^1\Sigma_g^+$ ) の結合解離ポテンシャルカーブを示す。実験や DMRG 法等の文献結果[5]と比較すると、特徴的な形状のポテンシャルカーブが定性的に再現され、結合から解離極限 ( $Cr$  原子:  $^7S(3d^54s)$ ) までスムーズに描けている。しかし、現テスト計算では、平衡位置及び結合エネルギーはそれぞれ  $1.91\text{ \AA}$ ,  $19.60\text{ kcal/mol}$  となり、実験値:  $1.68\text{ \AA}$ ,  $35.97\text{ kcal/mol}$  と比べると、平衡位置は僅かに大きく結合エネルギーも過小評価している。現在、より高次の精密な計算を遂行しており、発表当日はより精密な結果と金属間結合の詳細な解析結果を示す予定である。

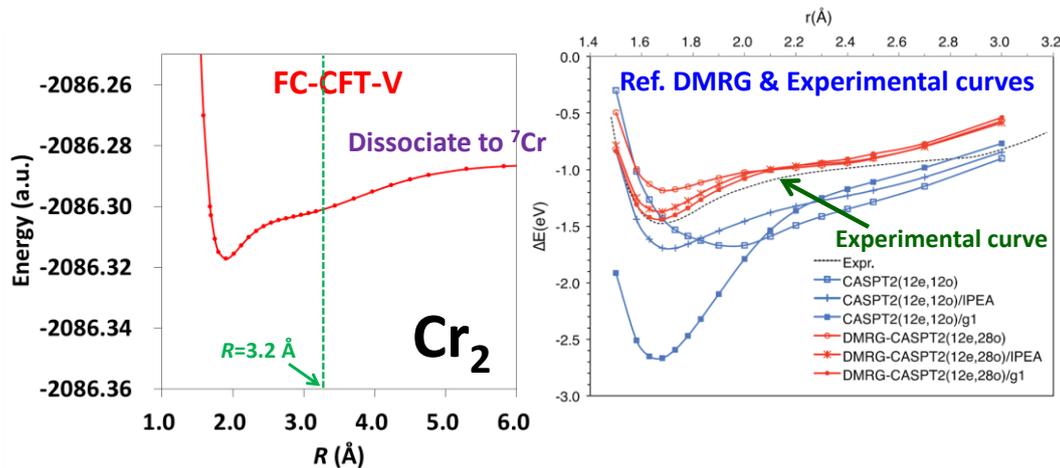


図 2.  $Cr_2$  分子基底状態のポテンシャルカーブ: FC-CFT-V テスト計算と実験, DMRG 法等の比較

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

### 【参考文献】

- [1] 中辻 博, 第12回分子科学討論会(福岡), 2018. [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004). H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2012). [3] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", NSRDS-NBS 35, Vol. I-III (1971). [4] J. S. Boschen, D. Theis, K. Ruedenberg, and T. L. Windus, Theor. Chem. Acc. 133, 1425 (2014). [5] Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys. 135, 094104 (2011).