

# 1Pa017

CoH の電子状態 : MR-SDCI 法に見られる size-inconsistency の問題

(産総研グリッド研<sup>a</sup>・筑波大数理<sup>b</sup>) ○福井 玲<sup>b</sup>・長嶋 雲兵<sup>a</sup>・平野 恒夫<sup>a</sup>

## 【序】

我々は、これまで、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法を用いることで、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoH などについて、いかに精度よく分子分光定数を予測できるか検討を行ってきた。

本研究では、これらの中から CoH を取り上げ、多配置の SDCI (MR-SDCI) および ACPF (MR-ACPF、多配置 averaged coupled-pair functional 法) によるさらに詳細な検討を行った。CoH 分子については、古くから多くの実験がなされており<sup>1-6</sup>、その基底状態は遠赤外磁気共鳴の実験から  $X^3\Phi$  とされている<sup>6</sup>。しかし、理論計算は極めて少ない上<sup>7,8</sup>、基底状態の  $X^3\Phi$  ばかりか、励起状態の  $a^5\Phi$  についてさえも、実験値を再現するには至っておらず、精度の高い計算による電子状態の決定と分光定数の決定の意義は大きいと考える。

特に本研究では、CoH については MR-SDCI 法によっても精度は不十分であり、MR-ACPF 法による計算が必要であることが明らかになったので報告する。

## 【方法】

基底関数は、Co に Roos<sup>9</sup> の ANO ((21s, 15p, 10d, 6f, 4g)/[8s, 7p, 5d, 3f, 2g])、H に Dunning<sup>10</sup> の aug-cc-pVQZ ((6s, 3p, 2d, 1f)/[4s, 3p, 2d, 1f]) を用いた。波動関数には、Co の 3s, 3p, 3d, 4s 及び H の 1s 軌道を active orbital、Co の 2s, 2p を closed-shell orbital として最適化し、Co+ の縮退度に応じて状態を平均した CAS-SCF 軌道を用いた MR-SDCI 法及び MR-ACPF 法を行った。また、Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub>) を行った。MR-SDCI 法には、Davidson の補正 (MR-SDCI+Q) を行い評価した。分光定数は、平衡構造付近のポテンシャル関数を求め、 $r(\text{Co-H})$  の変位座標 [ $r(\text{Co-H}) - r(\text{Co-H})_{\text{ref}}$ ] の 4 次の多項式にフィットし、その展開係数から分光定数を算出した。全ての分子軌道計算は MOLPRO を用いて行った。

## 【結果・考察】

基底状態 ( $X^3\Phi$ ) と励起状態 ( $a^5\Phi$ ) について得られた計算結果の一部を実験値と比較したものを表 1 に示す。CoH の基底状態 ( $X^3\Phi$ ) と励起状態 ( $a^5\Phi$ ) のエネルギー準位を較べると、MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub> 法では実験とは逆の結果となるのに対し、MR-ACPF 法では実験を再現し、基底状態である  $^3\Phi$  の方が低くなることが分かった。これは、表中に示した基底状態 ( $X^3\Phi$ ) の結合長  $r_e$  から明らかであり、MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub> 法で相対論補正をすることにより結合長が伸びてしまい、問題があることが分かる。一方、MR-ACPF の値は比較的良好であり、相対論の補正 (MR-ACPF+E<sub>rel</sub>) を行うことで、ほ

ば実験値を再現することが分かった。

以上は、過去の FeH についての結果と類似しており、truncation に基づく size inconsistency の問題が生じているものと考えられる。例えば、FeH の MR-SDCI+Q 法による計算では実験とは逆に、high spin の  ${}^6\Delta$  の方が low spin の基底状態である  $X^4\Delta$  より低いエネルギーになってしまう。しかし、田中らによって MRCPA 法を用いることで初めて  ${}^6\Delta$  の方が  $X^4\Delta$  より 0.27 eV (実験値は 0.25 eV) 高く計算できることが明らかにされ、<sup>11</sup> これは、MR-SDCI 法の持つ size inconsistency に基づくものと理解されている。CoH についても同様な原因であると考えられる。詳細は講演で報告する。

表 1. CoH の基底状態 ( $X^3\Phi$ ) と励起状態 ( $a^5\Phi$ ) についての計算結果

|           |                            | $r_e / \text{\AA}$ | $B_e / \text{cm}^{-1}$ | $D_e / \text{cm}^{-1}$ | $\omega_e / \text{cm}^{-1}$ | $E(a^5\Phi - X^3\Phi) / \text{eV}$ |
|-----------|----------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| $X^3\Phi$ | Exp.                       | 1.542              |                        |                        | 1925.2                      | 0.671±0.01                         |
|           | MR-SDCI+Q                  | 1.5350             | 7.2206                 | 0.00050                | 1728.55                     | $a^5\Phi > X^3\Phi$                |
|           | MR-SDCI+Q+E <sub>rel</sub> | 1.5403             | 7.1704                 | 0.00024                | 2471.71                     | $a^5\Phi < X^3\Phi$                |
|           | MR-ACPF                    | 1.5549             | 7.0364                 | 0.00045                | 1760.30                     | $a^5\Phi > X^3\Phi$                |
|           | MR-ACPF+E <sub>rel</sub>   | 1.5439             | 7.1373                 | 0.00044                | 1811.39                     | $a^5\Phi > X^3\Phi$                |
| $a^5\Phi$ | Exp.                       |                    |                        |                        |                             |                                    |
|           | MR-SDCI+Q                  | 1.6246             | 6.4456                 | 0.00034                | 1773.46                     |                                    |
|           | MR-SDCI+Q+E <sub>rel</sub> | 1.6231             | 6.4580                 | 0.00016                | 2526.22                     |                                    |
|           | MR-ACPF                    | 1.5779             | 6.8335                 | 0.00042                | 1746.33                     |                                    |
|           | MR-ACPF+E <sub>rel</sub>   | 1.5687             | 6.9135                 | 0.00042                | 1765.72                     |                                    |

### 【参考文献】

- (1) A. Heimer, *Z. Phys.*, **104**, 448 (1937). (2) L. Klynning and H. Neuhaus, *Z. Naturforsch*, **A 18**, 1142 (1981). (3) L. Klynning and M. Kronekvist, *Phys. Scr.*, **24**, 21 (1981). (4) L. Klynning and M. Kronekvist, *Phys. Scr.*, **6**, 61 (1972); **7**, 72 (1973). (5) A.E. Stevens Miller, C.S. Feigerie, and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1549 (1987). (6) S.P. Beaton, K.M. Evenson, T. Nelis, and J.M. Brown, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4446 (1988). (7) D.P. Chong, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, Jr., S.P. Walch, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2850 (1986). (8) M. Freindorf, C. M. Marian, and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1215 (1993). (9) R. Pou-Amerigo, M. Merchan, I. Nebot-Gil, P.O. Widmark and B. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **92**, 149 (1995). (10) T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989). (11) K. Tanaka, M. Sekiya, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4558 (2001).