

Group 3/5 mono-hydrides における 電子および回転スペクトルの相対論的考察

(大阪府立大学¹・AIST²・ISU³)

○小関史朗¹, D. G. Fedorov², 梅田宏明², M. S. Gordon³

【序】近年、重元素を含む化合物における相対論的効果を理論的に見積もる手法が多数提案された。特に、高精度の4成分方程式を用いる手法や相対論的効果を考慮した基底関数が構築され、今後の発展が大いに期待される。本研究シリーズでは、最も簡単な一電子近似を用いて分子におけるスピン軌道相互作用効果を見積もることを目的に、有効核電荷を決定した(文献1)。その適用例として、前報告ではGroup 4に属する遷移元素と水素原子からなる二原子分子の解離ポテンシャルエネルギー曲線を報告した(文献1(g))。本報告では、Group 3とGroup 5に属する遷移元素と水素原子からなる二原子分子の解離ポテンシャルエネルギー曲線を求め、発光スペクトルを予測したので報告する。さらに、これらの解離ポテンシャルエネルギー曲線に基づいて回転・振動状態について考察したので報告する。

【計算方法】ECP基底関数であるSBKJC(f,p)基底関数を用いてMCSCF法により分子軌道を最適化した。ただし、active空間には解離極限において遷移元素の nd 軌道と $(n+1)sp$ 軌道、水素原子の $1s$ 軌道と相関する分子軌道を含めた。また、Group 3 hydridesのMCSCF計算では $M(^2D)+H(^2S)$ と相関する電子状態、Group 5 hydridesの計算では $M(^4F)+H(^2S)$ と相関する電子状態について平均化を行った。これらの最適化軌道を用いてsecond-order configuration interaction波動関数を求め、一電子近似内でスピン軌道相互作用行列を作り、それを対角することによってspin-mixed状態を求めた。そして、これらの状態間の遷移モーメントを算出することにより、発光スペクトルにおける遷移極大を予測した。

これらの結果を全電子計算およびRamとBernathの実験結果と比較することにより、一電子近似の信頼性について検討した。ただし、全電子計算では、藤永らのMIDI(3p1f,3p)基底関数を用い、スピンの依存しない相対論的効果であるmass-velocity termsおよびDarwin termsをRESC近似(文献2)により取り入れた。また、スピン軌道相互作用行列はfull Breit-Pauli Hamiltonianを用いて求めた。

【結果と考察】

1. *vanadium hydride*: 基底状態は $^5\Delta$ であり、スピン軌道相互作用効果は重要ではないことが明らかになった。詳細は当日報告する。

2. *niobium hydride*: 基底状態は $^5\Delta$ である。解離極限におけるniobium元素の基底状態は、Mooreの実験報告によれば 6D 状態であるのに対し、本計算では 4F 状態と得られた。 6D 状態は 4F 状態よりも 4198cm^{-1} 高く見積もられ不適切である。そこで、本研究では $5p$ 軌道の代わりに互いに強く相互作用する $4d$ 軌道と $5s$ 軌道に対応する2組の分子軌道をMCSCF active空間に含め、再計算した。これにより、解離極限におけるniobium元素の基底状態を定性的に正しく記述することができた。詳細は当日報告する。

3. *tantalum hydride*: 基底状態は $^5\Delta$ ではなく、 $^3\Phi$ である。スピン軌道相互作用を考慮すると、 $^3\Phi$ 状態が分裂して生じる $\Omega=2$ 状態と $^3\Sigma$ 状態と $^3\Pi$ 状態の強い相互作用によって大

きく安定化する $\Omega=0^+$ 状態がエネルギー的に近接する(図参照)。本計算結果によれば、そのエネルギー差はわずか 313cm^{-1} である。全電子計算では $\Omega=0^+$ 状態の方が安定であり、過去の計算結果では断熱近似による基底状態は $^5\Delta$ であり、その状態の分裂によって生じる $\Omega=0^+$ 状態が基底状態になることが報告されている。この相違に関する検討結果を当日報告する。

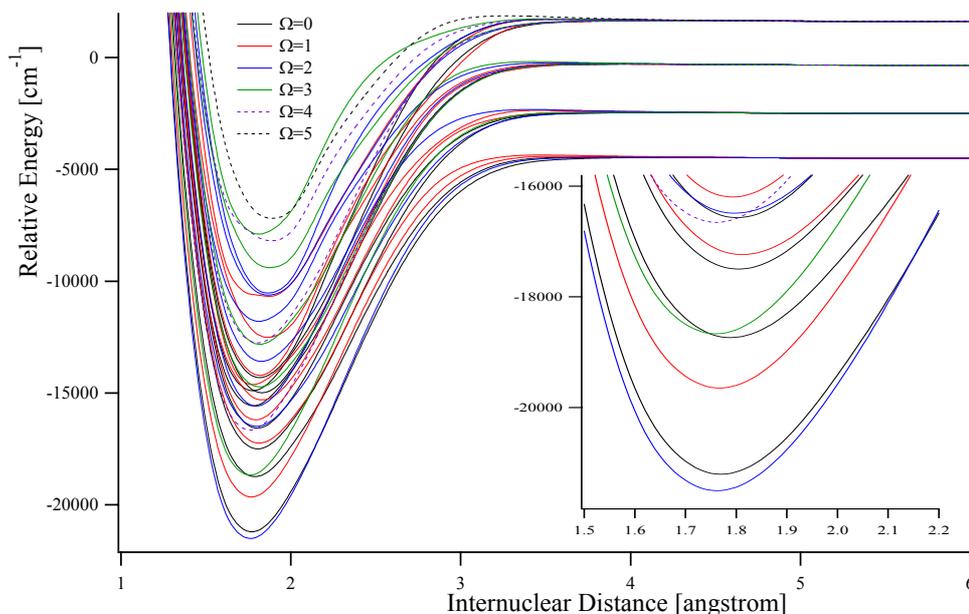


図. tantalum hydride におけるエネルギー的に低い spin-mixed 状態の解離曲線。inset figure は平衡点近傍の拡大図である。

4. Group 3 hydrides : scandium hydride, yttrium hydride, lanthanum hydride のいずれにおいても基底状態は $^1\Sigma^+$ であり、スピン軌道相互作用効果を考慮しても $^1\Sigma^+$ 状態から生じる $\Omega=0^+$ 状態が基底状態となる。Ram と Bernath によってこれらの分子における発光スペクトルが報告されているので、本計算結果と比較することにより本計算方法の信頼性を調査した。この信頼性に基づいて Group 5 hydrides における発光スペクトルを予測した。その詳細は当日報告する。

【参考文献】1. (a) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768. (b) Koseki, S.; Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Matsunaga, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12764. (c) Matsunaga, N.; Koseki, S.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7988. (d) Koseki, S. Unpublished results for the sixth-row typical elements: $Z_{\text{eff}}(\text{Cs})=12210$, $Z_{\text{eff}}(\text{Ba})=12432$, $Z_{\text{eff}}(\text{Tl})=9153$, $Z_{\text{eff}}(\text{Pb})=18204$, $Z_{\text{eff}}(\text{Bi})=18426$, $Z_{\text{eff}}(\text{Po})=18648$, $Z_{\text{eff}}(\text{At})=18870$. (e) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10430. (f) Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8262-8268. (g) Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 785-794. 2. (a) Nakajima, T.; Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 383. (b) Nakajima, T.; Koga, K.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10142. (c) Witek, H. A.; Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8015. (d) Yanagisawa, S.; Nakajima, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* (Fraga Special Issue), *in print*. (e) Fedorov, D. G.; Nakajima, T.; Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 183. 3. (a) Ram, R. S.; Bernath, P. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2668. (b) Ram, S.; Bernath, P. F. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9283. (c) Ram, R. S.; Bernath, P. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6444-6451.