

# 4Pa012 スピン軌道相互作用を考慮したCI計算による BiH分子のポテンシャル曲線

(九大院総理工<sup>a</sup>, 北大院理<sup>b</sup>) ○柴崎昭宏<sup>a</sup>, 野呂武司<sup>b</sup>, 三好永作<sup>a</sup>

## 【はじめに】

Bi 原子 (原子番号 83) が大きなスピン軌道効果を持ちかつ開殻電子構造  $6s^2 6p^3$  をしていることから, BiH 分子は水素化物の中で最も複雑な励起状態を持つ分子となっている. BiH 分子の  $B \rightarrow X$ ,  $B \rightarrow A$ ,  $E \leftarrow X$  などの遷移についての分光実験は古くから行われており, その中で  $E0^+$  状態が前期解離を起こしていることが Khan&Khan の実験により明らかとなっている[1]. BiH 分子の基底状態については, これまで, 相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)法とスピン軌道相互作用の取り扱いのテスト計算として多くの計算がなされてきている. また, BiH 分子の低い励起状態については, Balasubramanian[2]と Alekseyev ら[3]によって Chrischansen らの RECP[4,5]を使った計算がある. BiH 分子の基底状態および低い励起状態に対して, 最近開発したモデル内殻ポテンシャル(MCP)[6]および電子相関用の基底函数[7]の有用性をテストするためにそれらを使って, スピン軌道相互作用を考慮した CI 計算を行ったので, その計算の結果を報告する.

## 【計算方法】

Bi 原子については最近開発した  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$  電子をあらわに考慮した MCP[6]および電子相関用の軌道[7]を使い, また, H 原子については  $s$  軌道は cc-pVTZ (311)に電子相関用の軌道[8]を加えた. 使用した基底函数は次のようなものである.

$$\text{Bi: } (9s8p7d)/[4s4p1d] + (3d2f)/[2d1f]$$

$$\text{H: } (5s)/[3s] + (3p3d)/[2p1d]$$

スピン軌道相互作用の取扱いは Seijo によって求められた Wood-Boring タイプの次のスピン軌道項[9]を使って計算する. MCP では原子価軌道に節を持っているが, 原子核付近の振舞いが必ずしも正確ではないので, スケール因子  $\zeta_{nl}$  を導入して MCP で得られるスピン軌道項が Wood-Boring による数値解と一致するようにスケール因子を決めた ( $\zeta_{5d} = 1.1748$ ,  $\zeta_{6p} = 3.3187$ ).

6 電子 5 軌道の完全活性空間からの 1,2 電子励起を考慮した Second Order CI (SOC) 計算を行った. 計算は MOLCAS および COLUMBUS を使って行った.

## 【結果と議論】

まず, 得られた基底状態についてのスペクトル定数をこれまでの計算と比較して表 1 に示す. 括弧内の数値はスピン軌道項を含んだ計算と含まない計算の差, すなわち, スピン軌道相互作用の寄与を示す. TIH 分子の結合エネルギー( $D_e$ )に対して

表 1 : スピン-軌道相互作用を考慮したスペクトル定数.

| Method                       | $R_e$ (Å)      | $\bar{\nu}_e$ (cm <sup>-1</sup> ) | $D_e$ (eV)   |
|------------------------------|----------------|-----------------------------------|--------------|
| MCP/SOCI                     | 1.808 (+0.004) | 1725 (-83)                        | 2.31 (+0.05) |
| REP/CCSD (T) <sup>10</sup>   | 1.836 (+0.019) |                                   | 2.24 (+0.08) |
| REP/MRSDCI <sup>11</sup>     | 1.832 (+0.016) | 1635 (-108)                       | 2.18 (+0.02) |
| AIMP/MRSDCI <sup>9</sup>     | 1.834 (+0.011) | 1672 (-61)                        | 2.09 (-0.01) |
| ECP-KDSP/CIPSO <sup>12</sup> | 1.858 (+0.015) | 1756 (-76)                        | 2.14 (+0.13) |
| Experiment                   | 1.8087         | 1697.6                            | < 2.90       |

はスピン軌道相互作用は~0.5eV 減少させるが, BiH 分子ではその効果は小さい. これは BiH 分子では平衡位置においても解離極限と同様にスピン軌道相互作用により基底状態が分裂するためである. 今回得られた MCP/SOCI の結果は, どの計算よりも実験値により近い結果を与えている. 計算した $\Sigma=0^+$ および $\Sigma=2$ の低い幾つかの状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す. これらのポテンシャル曲線についての議論とそのダイナミクスについては当日発表する.

#### 【参考文献】

- [1] M. A. Khan and Z. M. Khan, *Proc. Phys. Soc. London* **88**, 211 (1966).
- [2] K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 201 (1985).  
K. Balasubramanian, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 258 (1986).
- [3] A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, H.-P. Liebermann, and G. Hirsh, *J. Chem. Phys.* **100**, 2989 (1994).
- [4] P. A. Christiansen, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 145 (1984).
- [5] R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atahroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **93**, 6654 (1990).
- [6] E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, *THEOCHEM* **451**, 73 (1998).
- [7] T. Noro, M. Sekiya, Y. Osanai, E. Miyoshi, and T. Koga, *J. Chem. Phys.* **119**, in press (2003).
- [8] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 85 (2003).
- [9] L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- [10] Y. K. Han, C. Bae, S. K. Son, and Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **112**, 2684 (2000).
- [11] G. A. DiLabio and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **108**, 7527 (1998).
- [12] M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, and P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **74**, 1265 (1991).

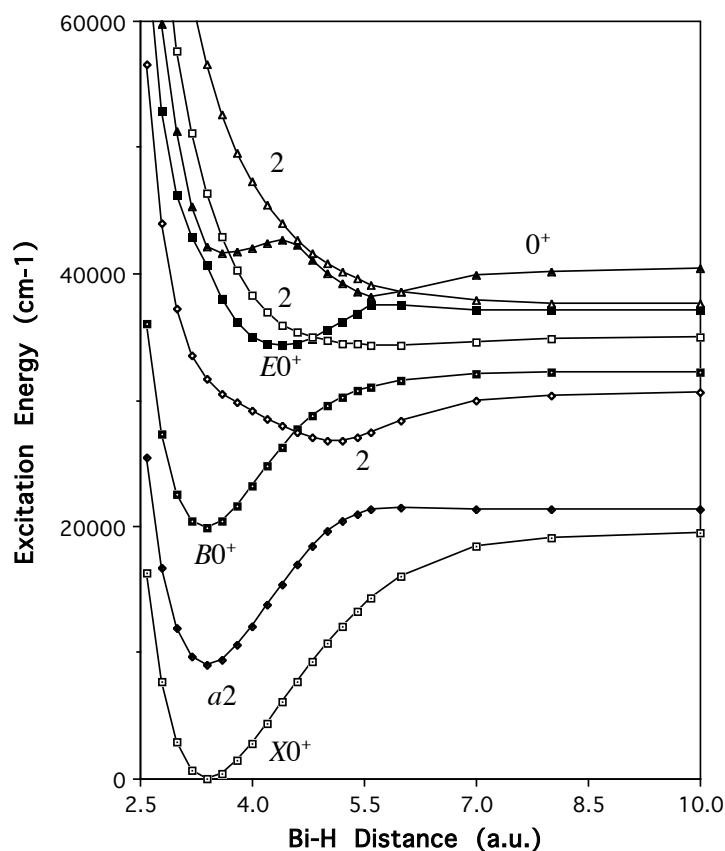


図 1 : BiH の $\Sigma=0^+$ および $\Sigma=2$ のポテンシャル曲線