

エチレンのV状態・リュードベリ状態の分析

(中京大教養・名市大システム自然科学) ○ 山本茂義・館脇洋

【序】

エチレンは二重結合を含む最も単純な有機分子として古くから研究されてきた。その励起状態に関しては、V状態と呼ばれる原子価型励起状態がよく知られている。他にリュードベリ状態も多数存在する。ここでは、基底状態の安定構造である D_{2h} 対称性を考える (x 軸は分子面外, z 軸はC=C軸方向)。励起エネルギーの観測は1950年代中頃 (Wilkinson [1]) からなされており、データの蓄積がある。理論計算によるスペクトルの帰属 [2] もなされてきたが、その多くが各対称性の第2励起状態までにとどまっており、帰属は完全ではない。我々はRydberg型基底関数を多数含んだ基底関数を用いてMRCISD計算を行い、第5励起状態まで解き、それらの性格を分析した。V状態 ($^1B_{1u}$) はHOMOの π ($1b_{3u}$) からLUMOの π^* ($1b_{2g}$) への励起である。RHF, CASSCFレベルでは波動関数が非常に広がり、 x^2 の期待値 $\langle x^2 \rangle$ は44に達する。近年, Davidson [3], Buenker [4], Lischka [5] が大規模なMRCISD計算を基に再考察を行っている。CI計算を行うと $\langle x^2 \rangle$ は約17に減少し、原子価型状態と言える。この減少の機構についても分析した。

【計算方法】

基底関数は2001年の分子構造討論会での発表に使用したものと同じである。炭素は (20s17p12d)/[13s12p6d], 水素は (7s5p)/[3s4p] である。炭素のprimitive GTFのうち、8個のs, 9個のp, 9個のd関数はRydberg型基底であり、総CGTF数は218である。計算方法は、(1) PRHFNO [6] によるMRCI, (2) 閉殻 1A_g -RHF-MOを用いたMRCISD法である。PRHFNO (pseudo restricted Hartree-Fock natural orbital) では以下の3個の軌道群を統合した軌道を用いる。この軌道ではRydberg型1電子励起配置について対角化されているので、Rydberg型励起配置とperturber電子配置 (PT) を明確に区別できる。(i) $^2B_{3u}$ カチオンROHF-MOを被占軌道とする。(ii) $^2B_{3u}$ -ROHF-MOによる ($1b_{3u} \rightarrow nb_{2g}$, $n=1-22$) 配置を使用した22-Ref CIを行って全根解き、 i 番目の根の1番目の b_{2g} NOを i 番目の b_{2g} 仮想軌道とする。(iii) $^2B_{3u}$ -ROHF-MOによる $^2B_{3u}$ SRCISDを行い、そのNOを残りの仮想軌道とする。JAMOL4, JASON2, OpenMol プログラムを使用した。

【結果】

まず、 $1b_{3u}$ から nb_{2g} ($n=1-22$) への1電子励起配置での22次元CIをPRHFNOを使って行い、全根解いた。これを ($1b_{3u} \rightarrow nb_{2g}$)-CI/PRHFNO と呼ぶ。 1A_g 閉殻基底状態をFermi seaとして、電子配置を表すことにする。 π カチオン ($^2B_{3u}$) のRHFエネルギー -77.731030 au より低い解が11個であった。最低根の $1b_{2g}$ NOはUAO (semi-united atom orbital) で d_{xz} 対称性であり、 $\langle x^2 \rangle$ は46.42であ

る。V状態はPT (perturber) と混合して収縮すると考えられる。

原子価型MOからなる、(1b_{3u}→1b_{2g}) 配置から見て 2 電子励起配置がPT (perturber) であるが、候補が 7 個存在する。(3a_g→3b_{1u}), (2b_{1u}→4a_g), (2a_g→3b_{1u}), (1b_{2u}→2b_{3g}), (3a_g→4b_{1u}), (1b_{3g}→2b_{2u}), (2a_g→4b_{1u}) である。予備的計算からPT1(3a_g→3b_{1u}), **PT2**(1b_{3g}→3b_{2u}), PT3(2b_{1u}→4a_g), PT4(2a_g→3b_{1u}), PT5(1b_{2u}→2b_{3g}) が重要であることが分かったので、これらと 22 個のRydberg型配置でCIを行った。これを (1b_{3u}→nb_{2g})+5PT-CI/PRHFNO と呼ぶ。しかし、配置間混合はほとんど起こらず、<x²>も 38.70 と大きい。そこで、これらを参照配置とする CIS を行った。これを (1b_{3u}→nb_{2g})+5PT-MRCIS/PRHFNO と呼ぶ。CSF数は 10583 である。

この段階になると、配置間混合が著しく起こる。実際、主配置の重みは 0.548 しかない。また、<x²>は 17.96 にまで減少する。波動関数を分析した結果、摂動論的に言うと、次の項の寄与が大きいことが分かった。個々の寄与は大きくないが、中間項 (MD_i) の数が多いために、結果として大きな寄与となる。

$$\sum_{i,j} \frac{\langle 1b_{3u} \rightarrow nb_{2g} | H | MD_i \rangle \langle MD_i | H | PT_j \rangle \langle PT_j | H | 1b_{3u} \rightarrow mb_{2g} \rangle \langle 1b_{3u} \rightarrow mb_{2g} |}{(E_n - E_{MD_i})(E_n - E_{PT_j})(E_n - E_m)}$$

ここで、中間に現れる項をMD (mediator) と呼ぶことにする。これは以下のような配置である。いずれもRydberg配置（今の場合は 1b_{3u}→1b_{2g}）とは 2 電子異なる電子配置である。

- (1) [(1b_{3u})²→(a)(b)] : (1b_{3u})²に対する相関項。例 (1b_{3u}→19b_{2g})(1b_{3u}→3b_{3u})
- (2) [(a→b)] : PTに対する相関項。例 (1b_{3u}→19b_{2g})(1b_{3u}→3b_{3u})
- (3) [(1b_{3u}→a)(b→c)] : 例 (1b_{3u}→4b_{2g})(2a_g→6a_g)

ここに現れる 19b_{2g}は締まった仮想軌道で相関に効く軌道である。

PTを参照配置に入れないCIS, 即ち(1b_{3u}→nb_{2g})-MRCIS/PRHFNO (8624 次元) も行ったが、これでは配置間混合は顕著でなく、<x²>も 33.03 と大きい。これは、上に見たMD配置が含まれないからである。最終的に、(1b_{3u}→nb_{2g})+5PT-MRCISD/PRHFNO を行い、V状態の励起エネルギーとして 7.99 eVを得た。(これまでのところ、垂直励起エネルギーは 8.0 eVとされている。)

討論会当日は他の対称性の励起状態について、その帰属と性格を議論する。

【参考文献】

- [1] P. G. Wilkinson, Can. J. Phys. 34 (1956) 643.
- [2] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 66 (1977) 2448; *ibid* 71 (1979) 556.
- [3] E. R. Davidson, J. Phys. Chem. 100 (1996) 6161.
- [4] S. Krebs, R. J. Buenker, J. Chem. Phys. 106 (1997) 7208.
- [5] T. Müller, M. Dallos, H. Lischka, J. Chem. Phys. 110 (1999) 7176.
- [6] H. Tatewaki, Phys. Rev. A 18 (1978) 1826.