

2C16 CoH のポテンシャル曲線と分光学定数：計算方法の比較

(産総研グリッド研¹・筑波大数理²・名古屋市大³、北大理⁴)

○福井 玲^{1,2}、長嶋 雲兵^{1,2}、館脇 洋³、野呂 武司⁴、田中 翔⁴、平野 恒夫¹

【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、FeやCoなどの遷移金属を含んだ分子の分子分光学定数をいかに精度よく予測できるか検討を行ってきた。本研究では、引き続きCoHに対しMR-SDCI法、MR-ACPF法、MR-AQCC法およびMR-CPA法による詳細な検討を行ったので報告する。CoH分子は、古くから多くの実験がなされており¹⁻⁸、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⁷。しかし、得られた分光学定数の実験値にはばらつきがある。また、理論計算は実験値を再現するには至っていない⁹⁻¹²（表1参照）。そこで、まず実験値のばらつきに注目し、信頼性の高い実験結果を明確にした。我々は先にCoHの基底状態は、同じActive Space を用いたMR-SDCI法に較べてMR-ACPF法およびMR-AQCC法の方が正しく基底状態を表せるかと報告した。しかし、得られた分光学定数は十分満足のいくものではなかった。詳細な検討から、以前の結果はプログラムの制約上 C_{2v} 対称によるものであったので、今回 $C_{\infty v}$ 対称を保ち、さらに基底関数にSlater型軌道を用いた計算を行うことで、満足のいく結果が得られることが明らかとなった。

【方法】

波動関数は、Coの3s、3p、3d、4s及びHの1s軌道をactive orbitalとし、Coの2s、2pをclosed shellとして、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、MR-ACPF法、およびMR-AQCC法を行った。また、Cowan-Griffin及びDouglas-Krollによる相対論補正を行った。その際、基底関数は、MR-SDCI法、MR-ACPF法、およびMR-AQCC法に対して、Roos ANO (21s, 15p, 10d, 6f, 4g) / [8s, 7p, 5d, 3f, 2g] (Co) とDunning aug-cc-pVQZ (6s, 3p, 2d, 1f) / [4s, 3p, 2d, 1f] (H)を用いた。以上は、MOLPROプログラムの制約上、 C_{2v} 対称での計算を行った。つぎに $C_{\infty v}$ 対称のもとの計算のため、Alchemyプログラムを用いて、MRCPA法による計算を行った。基底関数にはSlater型軌道(2223|223|5|2|1/4|2|1)¹³を用いた。Coの1s、2s、2pをcoreとし、 $^3\Phi$ には3参考状態、 $^5\Phi$ には1参考状態をもとにMR-SDCIを行い、その後4次のMRCPAを行った。

【結果・考察】

CoHについて得られた計算結果と実験値の比較を表1に示す。まず、実験値にばらつきがあることが見て取れる。測定方法、分光学定数の計算方法から最も妥当と考えられるのはBeaton⁷らの値で、Far IR Laser Magnetic Resonanceを用い、 r_e を1.514 Åと予測している。一方、Ram⁸らは、IR emission spectroscopyを用いて r_e を1.531 Åと予測している。これらの値の間の差は大きく見えるが、Ram等の値は $^3\Phi_4$ の B_Ω から B_0 を求める段階でspin-orbit相互作用を考慮にいれていない為、 r_e が長く予測されていると考えられる。そこで、我々はspin-orbit相互作用を考慮してRam等の値を補正したところ、 r_e は1.516 Åとなり、Beatonらの結果に非常に近い値となった。以上から、基底状態のCoHの r_e は1.514~6 Åと考えられる。

Coのような遷移金属を含む計算では多参照の計算が不可欠であるが、そのような計算は、

Freindorf¹¹らによる相対論補正を含むMR-SDCI計算 (MR-SDCI+E_{rel}) が唯一行われているだけである。Freindorf 等の結果は基底状態を³ Φ と正しく予測できてはいるものの、分光学定数を実験値と比較すると、結合長 r_e はかなり短く、また、 ω_e の値は大きく評価している。Freindorf 等の研究は先駆的なものであるので、以前報告したように、改めてMR-SDCI法をCoHに適用したところ、基底状態を正しく予言することはできなかった。これは、high-spin-low-spin問題にMR-SDCIを適用した場合に生じるsize inconsistencyに起因するものである。確かにsize consistentな方法であるMR-ACPF法、MR-AQCC法を用いた場合は、基底状態を正しく再現した。しかし、結合長 r_e を過大に評価するという残念な結果となった。この原因の一つは、用いたプログラムの制約上、 C_{2v} 対称での計算を行わざるを得ず、縮退した状態の分離が十分ではなかったことが考えられる。そこで、 $C_{\infty v}$ 対称下で計算するために、size consistentな方法であるMRCPA法を用いた。表1に示したようにMRCPA法の結果は、 r_e 、 ω_e 値とともに実験値との一致が良くなっていることがわかる。Cuspを表現できるSlater型基底を用いていたことも良い方向に働いた可能性がある。

表1. CoHの分光学定数および $a^5\Phi - X^3\Phi$ の励起エネルギー

Method	r_e / Å	ω_e / cm ⁻¹	$E(a^5\Phi - X^3\Phi)$ / cm ⁻¹	Ref.
Exp	1.514			Beaton, <i>et al.</i> (1994) ⁷
		1926.7		Lipus, <i>et al.</i> (1989) ⁶
	1.531 (1.516)*			Ram, <i>et al.</i> (1996) ⁸
	1.542		6625±110	Miller <i>et al.</i> (1987) ⁵
B3LYP	1.510	1868		Barone, <i>et al.</i> (1997) ¹²
MCSCF	1.58	1998		Das (1989) ⁹
CISD	1.529	1855		Chong, <i>et al.</i> (1986) ¹⁰
MR-SDCI+E _{rel}	1.487	2026	4597	Freindorf, <i>et al.</i> (1993) ¹¹
MR-SDCI+Q+E _{rel}	1.518	1762	-1258	This work
MR-ACPF+E _{rel}	1.539	1830	19247	This work
MR-AQCC+E _{rel}	1.530	1870	11744	This work
MRCPA	1.507	1926	4793	This work

*Spin-orbit interaction correction is added by us.

【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) K. Lipus, T. Nelis, E. Bachem, and W. Urban, *Mol. Phys.*, **68**, 1171(1989). (7) S.P. Beaton, K.M. Evenson, T. Nelis, and J.M. Brown, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4446 (1988). (8) R. S. Ram, P. F. Bernath, and S. P. Davis, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 1-6 (1996). (9) G. Das, *J. Chem.Phys.*, **74**, 5766 (1981). (10) D.P. Chong, S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, Jr., S.P. Walch, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2850 (1986). (11) M. Freindorf, C. M. Marian, and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1215 (1993). (12) V. Barone and C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.*, **61**, 443 (1997). (13) T. Yamaki, M. Sekiya & K.Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 478-492 (2003).