2P074

ハロゲン化ニッケル NiX の電子状態に関する理論的研究

(静岡大理¹・静岡大工²・静岡大機器分析センター³) ○ 山崎恵美¹,石田俊正²,岡林利明³,谷本光敏¹

【序】遷移金属化合物は遷移金属のd電子に起因する多数の低い電子状態を有し、その 電子状態間に複雑な相互作用が見られる。中でもハロゲン化ニッケルNiX(X=F, Cl, Br, I) は低エネルギー領域に多数の電子状態を持ち、非常に興味深い系である。以前我々は NiF¹, NiCl² およびNiBr³の回転遷移をミリ波およびサブミリ波領域で観測し、電子構造 に関する知見を得たが、実験・理論両面とも情報が乏しく未解明の部分が多い。本研究で は高レベルの ab initio 計算によりNiClをはじめとするNiXの電子状態を予測し、実験結 果と合わせて電子構造に関する手がかりを得ることを目的とした。

【計算方法】Niの基底関数には Roos Augmented Triple Zeta ANO ((21s,15p,10d,6f,4g)/ [8s,7p,5d,3f,2g]) を用いた。Cl には(16s,11p,3d, 2f,1g) / [6s,5p,3d,2f,1g] に diffuse 関数 (1s,1p,1d, 1f,1g) を加えた aug-cc-PVQZ を基底関数と して用いた。計算に用いたプログラム MOL-PRO2000 では $C_{\infty v}$ 対称が使えないので C_{2v} 対称の分子として扱った。波動関数は Ni の 3p3d4s, Cl σ 3s3p ϵ active orbital $\ell \cup \tau$, また Ni の 1s,2s,2p,3s, Cl の 1s,2s,2p を closedshell orbital として最適化し、Ni⁺の縮退度に応 じて状態平均した CASSCF 軌道を用いた。エ ネルギーは CASSCF 計算と同じ active space を用いた Internally contracted MRSDCI 計算 により評価した。計算において Davidson の補 正Qと相対論効果の補正を行った。相対論効 果の補正に対しては Cowan-Griffin(E_{CG}) およ



図 1: NiCl のポテンシャル曲線

び Douglas-Kroll(E_{DK})の補正をそれぞれ計算し、結果を比較検討した。平衡核間距離の 周辺 $3.0 \sim 1.5$ で計算を行い、得られたポテンシャル曲線を最小二乗法により 4 次の多項 式にあてはめ、項値 T_e ,平衡核間距離 r_e 等の分光学的定数を決定した。NiF、NiBr につ いても同様の計算手法による研究を現在行っており、これらの詳細については討論会で報 告する。 【結果・考察】上記の計算により得られた NiCl のポテンシャル曲線および電子構造を 図 1、図 2 に示す (いずれも MRSDCI+Q+E_{DK} の計算レベルによる)。実験で報告されて いる X² $\Pi_{3/2}$ および A² $\Delta_{5/2}$ 両電子状態に対し、平衡核間距離は実測値と 1 %以内で一致 した。ポテンシャル曲線から得た振動数は 400cm⁻¹ となり、これも実測値とほぼ同 じ値となった。これまでに電子スペクトルにより 20000cm⁻¹ 付近にいくつかの電子状態 が報告されているが、今回得られた電子構造と比較すると、これらは Ni⁺[²G 3d⁸4s¹] また は [²P 3d⁸4s¹] から生じた状態である可能性が高い。同様に 13000cm⁻¹ 付近で観測されて いる ² $\Pi_{3/2}$, ² Σ ⁺ 状態は Ni⁺[²D 3d⁸4s¹] から派生したものと考えられる。本研究の結果で は 10000cm⁻¹ 以下にいくつかの電子状態が存在するはずであるが、現在のところ実験的 にはほとんど観測されていない。本研究の結果は NiCl の電子構造を明らかにする手がか りとなると期待できる。



図 2: NiCl の電子構造

References

¹M. Tanimoto et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **207**, 66 (2001) ² 山崎等、分子構造総合討論会 2000, 1P51 ³E. Yamazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **121**, 162 (2004) ⁴Y. Krouti et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **210**, 41 (2001), S. Tumturk et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **225**, 225 (2004)