

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MOLPRO2000ではC_{∞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の3s3pをactive orbitalとして、またNiの1s,2s,2p,3s, Clの1s,2s,2pをclosed-shell 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3.0~1.5 Å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。

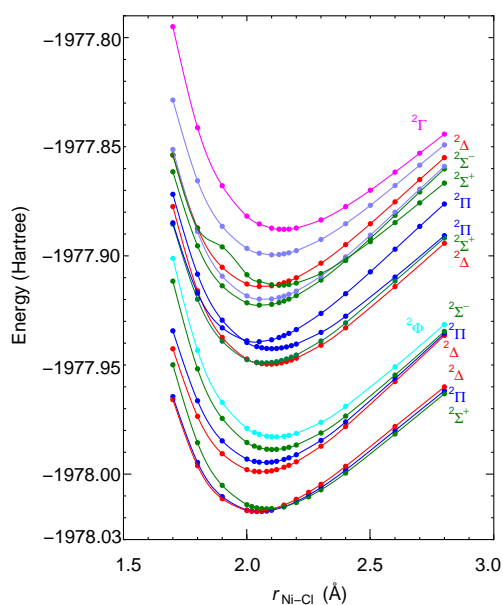


図 1: NiClのポテンシャル曲線

