

(北大院理<sup>1</sup>・北大理学部<sup>2</sup>・駒大苫小牧<sup>3</sup>) 田中 皓<sup>1</sup>, 山田哲也<sup>2</sup>, 関谷雅弘<sup>1,3</sup>

**【始めに】** 遷移金属及と酸素分子の相互作用の研究は非常に興味深く、重要な問題にもかかわらず、単なる遷移金属原子の酸化物ですら知見は乏しく、その点で Ni の酸化物も同様である。

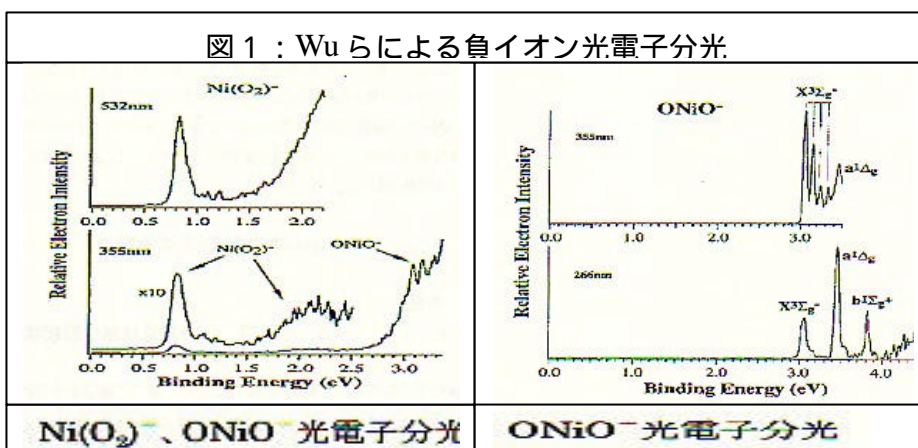
NiO については実験、理論の研究も進み励起状態も含めて電子構造の詳細が分るようになったが、NiO<sub>2</sub> に関する知見は極少ない。H. Wu, S. R. Desai and L.-S. Wang<sup>1)</sup> は負イオンの光電子分光実験を報告し、イオン化スペクトルが異なる 2 つの構造を持つ錯体に由来する事を示し、Bauschlicher 等<sup>2)</sup> の計算や CuO<sub>2</sub> に関する知見を基に、三角形をした Ni(O<sub>2</sub>) と直線形の ONiO であろうと予測した。更に CuO<sub>2</sub> に関する研究をもとに、励起状態のスペクトルの同定も行っている。しかし d 電子のエネルギーレベル間の差は小さく、CuO<sub>2</sub> に関する知見に基づく定性的な予測は信頼性に乏しい。本研究では大きな基底関数を用いた、電子相関を取り込んだ大規模計算を行い電子構造を明らかにするとともにスペクトルの同定を行い、Wu 等による同定を訂正する結果となった。

**【計算方法】** 用いた基底関数は縮役ガウス型関数を用い Ni には [7s 6p 4d 1f] (20s 15p 11d 3f による) を、O には [5s 4p 2d 1f] (11s 6p 3d 2f による) を用いた。

先ず CASSCF によって分子軌道関数(MO)を決め、そのあと CI、ACPF、MRCPA によって相関を取り込む計算を行った。CASSCF では Ni: 3d,4s 及び O: 2s,2p からなる分子軌道空間を active 空間に選び、internally contracted SOCI, ACPF 計算では Ni: 3d,4s 及び O: 2p からなる MO 群を active 空間に、O: 2s からなる MO 群を inactive 空間に選んだ。また直線形 ONiO に関しては主要関数を参照関数に選ばおし、active 空間内、及び inactive と active 空間にある電子対の相関を考慮する MRSDCI と MRCPA 計算を行った。計算の規模は 600 万次元から 100 万次元程度である。計算には MOLCAS, MOLPRO, Alchemy, MRCPA を用いた。

### 【計算結果と議論】

1) 安定構造: 図1は Wu らの負イオンの光電子分光の結果である。彼らは Ni(O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> と線



形の ONiO<sup>-</sup> に起因するイオン化スペクトルが混合したものであると解釈し、更に 3eV 付近から始まるスペクトルを ONiO<sup>-</sup> 由来のものとして、OCuO に関する

る知見を参考に  $^3?_g$ ,  $^1?_g$ ,  $^1?_g^+$  と同定した。

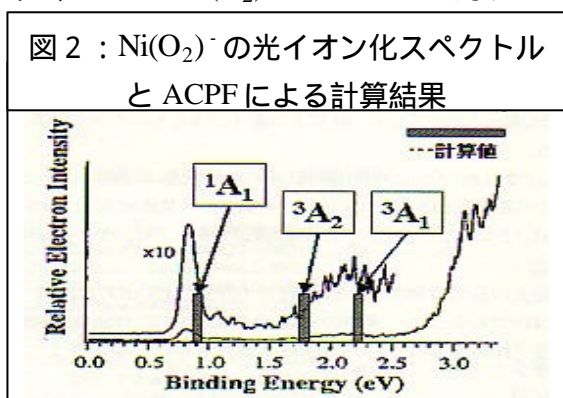
本計算の結果は確かに三角形( $C_{2v}$ )と線形( $D_h$ )の安定構造があることを示した。SOC I によって決めた安定構造とその構造に於ける ACPF による全エネルギーを表 1 に示す。

化学種	状態	$R_{NiO}$ (Å)	ONiO ( $^\circ$ )	全エネルギー(a.u.)
ONiO	$^2?_g$	1.651	180	-1657.3633
ONiO	$^1?_g^+$	1.658	180	-1657.2631
Ni(O <sub>2</sub> )	$^2A_1$	1.864	43.7	-1657.2504
Ni(O <sub>2</sub> )	$^1A_1$	1.905	43.2	-1657.2207

以上から直線構造の方がより安定である。計算による電子親和力は三角形では 0.81eV, 直線形では 2.76eV である。三角形の方は Wu らが予測した三角形に対する負イオンのイオン化エネルギーと大変よく一致している。一方、直線形の方は ACPF 法では 3.05eV の実測値が直線形によるものだとすると、ACPF の結果は約 10% 小さめであるが、一致度は良好である。更に MRCPA 法によって直線形に対する計算を行い、3.04eV と実測と大変良い一致を得た。

## 2) 光電子分光の同定: Wu らは三角形構造に対応する光電子分光の同定を行っていない。

図 2、3 には Ni(O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> と ONiO<sup>-</sup> に対するスペクトル図と計算結果を比較する。三角形構造



( $C_{2v}$ )に関しては 0.8eV 付近のピークは中性分子の基底状態で 1.5eV - 2.5eV の広がった帯に対しては  $^3A_2$ ,  $^3A_1$  の 2 状態が寄与していると考えられる。また、スペクトルのエネルギーの低い側の強度が小さいことは、平衡構造が  $^3A_2$ ,  $^3A_1$  では平衡核間距離が負イオン状態より約 0.2Å 大きくずれ、結合角も約  $5^\circ$  小さくなっていることに依ると考えられる。

図 3 は ONiO<sup>-</sup> に対するものである。

ACPF による負イオンのイオン化エネルギーが少し、小さく出たので中性分子の基底状態の位置を実測と合わせて表示した。

先ず低い 3 状態を  $^3?_g$ ,  $^1?_g$ ,  $^1?_g^+$  とした Wu らの同定とは一致せず、 $^1?_g^+$ ,  $^3?_g$ ,  $^1?_g$  という結果を得た。2 番目と 3 番目の状態の空間対称性が同じで 3 重項と 1 重項であると、実験による強度比が約 3 対 1 をよく説明する。

【結論】以上より、NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> の光電子分光は三角形構造と直線構造(ONiO)からなることは支持され、新たにピークの同定を行った。

【参照論文】1) H. Wu and L.-S. Wang, J. Chem. Phys. **107**, 16 (1997)

2) C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, H. Partridge, and M. Sodupe, J. Phys. Chem., **97**, 856 (1993),

