

序

本研究シリーズでは、遷移元素水素化物の解離ポテンシャルエネルギー曲線への相対論的効果を明らかにするために、スピン軌道相互作用効果を MCSCF+SOC/SBKJC 法により考慮する。シリーズ I では、4 族の水素化物(TiH, ZrH, and HfH: *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 785), シリーズ II では 3 族の水素化物(ScH, YH, and LaH)および 5 族の水素化物(VH, NbH, and TaH: *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4707)の解離エネルギー曲線を報告した。本研究は、このシリーズ III に相当し、6 族の水素化物(CrH, MoH, and WH) および 7 族の水素化物(MnH, TcH, and ReH)の解離エネルギー曲線を求めたので報告する。

計算方法

3 ~ 5 族の水素化物については、全電子基底関数 MIDI(3p1f,3p)および ECP 基底関数 SBKJC(f,p)の両方を用いた計算を実行し、計算結果の信頼性を検討した。その結果、これら 2 つの計算方法は 20~30%ほどの過大評価あるいは過小評価を導くけれども定性的に妥当な結果を導くことが明らかになった。それゆえ、より計算量の少ない SBKJC(f,p)基底を用いた計算のみを実行することとした。

SBKJC(f,p)基底を用いた MCSCF 波動関数を求め、それに基づく first-order configuration interaction (FOCI)波動関数を用いてスピン軌道相互作用行列を構築し対角化することにより、各電子状態のエネルギーを求めた。ただし、MCSCF active 空間には、遷移元素の nd, (n+1)sp 軌道 (n は主量子数 : n=3-5) および水素原子の 1s 軌道に相関する軌道を含め (以下、dsp 空間と略す)、スピン軌道相互作用効果は有効核電荷近似(*J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 10430; *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 8262)を用いて見積もった。なお、MCSCF 計算では、解離極限における基底状態と相関するすべての電子状態について平均化を行いつつ軌道の最適化を実行した。結合領域の電子状態が解離極限と滑らかに相関しない場合については、MCSCF active 空間または平均化に含める電子状態を変更することにより対処した。

計算結果

1. CrH の解離曲線

MCSCF active 空間として dsp 空間を用いた MCSCF 計算では、基底状態は ${}^6\Sigma$ 状態であり、この状態は解離極限において $\text{Cr}({}^5\text{D})+\text{H}({}^2\text{S})$ (第 2 励起状態) と相関し、実験により示唆されている基底状態 $\text{Cr}({}^7\text{S})+\text{H}({}^2\text{S})$ とは相関しない。引き続き FOCI 計算により動的相関効果を含めると、基底状態の解離極限が $\text{Cr}({}^7\text{S})+\text{H}({}^2\text{S})$ と相関し、実験結果と一致することが明らかになった。しかしながら、軌道は $\text{Cr}({}^5\text{D})+\text{H}({}^2\text{S})$ と相関する状態に対して最適化されており不都合である。それゆえ、MCSCF active 空間に遷移元素の 3d4s+4d5s 軌道および水素原子の 1s 軌道に相関する軌道を含めた MCSCF 計算を実行した。さらに、遷移元素の 3d+4spd 軌道および水素原子の 1s 軌道に相関する軌道を含めた計算も実行し、得られた解離曲線の妥当性を考察する。これらの空間を用いた場合の詳細は当日報告する。

2. MoH の解離曲線

MCSCF active 空間として dsp 空間を用いた計算により妥当な結果が得られた. 図 1 に FOCI 波動関数により求めたエネルギー的に低いいくつかの解離エネルギー曲線を示した. スピン軌道相互作用効果を含めた曲線は当日報告する.

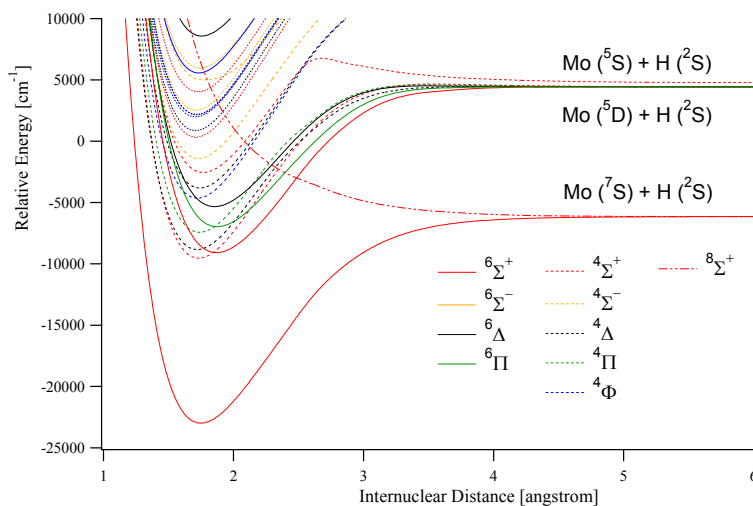


図 1. MoH における FOCI 解離エネルギー曲線.

3. WH の解離曲線

WH の解離極限の基底状態は, 前者二分子とは異なり $W(^5D)+H(^2S)$ であることが実験的に報告されている. MCSCF active 空間として dsp 空間を用いた MCSCF 計算結果はこの結果と一致する. しかしながら, FOCI 計算により動的相関効果を含めると, 解離極限において $W(^5D)+H(^2S)$ よりも $W(^7S)+H(^2S)$ がわずかに低くなる. この問題について, さらに考察を進めた結果を当日報告する.

4. 7 族の水素化物の解離曲線

7 族の水素化物は, MnH, TcH, and ReH である. これらの解離極限は $M(^6S)+H(^2S)$ ($M=Mn, Tc, \text{ or } Re$) であり, 解離極限における電子的励起状態はエネルギー的に比較的高い. それゆえ, 本研究では, 基底状態に対してのみ MCSCF 軌道を最適化した. なお, MCSCF active 空間として dsp 空間を用いた.

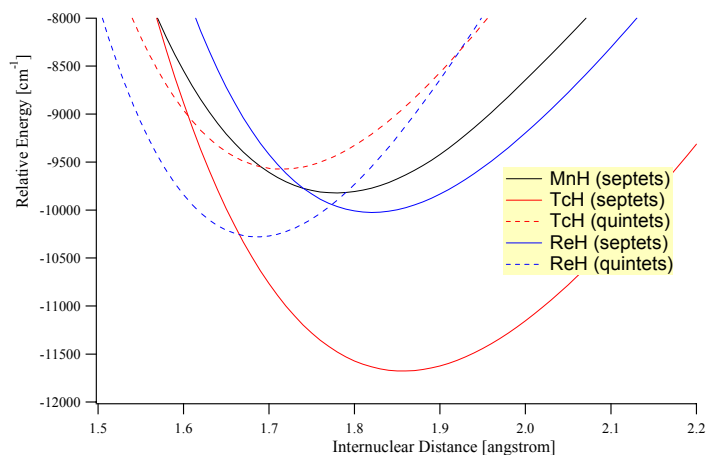


図 2. 結合領域における MCSCF ポテンシャルエネルギー曲線. 分子軌道はそれぞれの状態について独立に最適化した.

これらの計算によれば, 結合領域では, MnH の基底状態が $^7\Sigma$ であるのに対し, TcH および ReH においては基底状態が $^5\Sigma$ である (図 2 参照). それゆえ, MnH では最低七重項状態に対して, TcH および ReH では最低五重項状態に対して軌道を最適化した. これらの軌道を用いて FOCI 波動関数を構築し, スピン軌道相互作用効果を考慮した. 詳細は当日報告する.

今後の展開

現在, 8 族, 9 族, 10 族および 11 族の水素化物について相対論的解離エネルギー曲線の計算を実行中である. これらの計算を完結し, 遷移金属元素の結合形成における相対論的効果の一般的傾向を考察する. これらの結果をもとにより大きな分子 (金属錯体など) における相対論的効果を考慮するための基礎的なデータとして用いる.