

【序】遷移金属窒化物 (TM-N) の電子構造の理解は、遷移金属表面上における化学反応のモデル化に欠くことができないのみならず、そのスペクトルの分類は星間分子の同定など天文学的にも重要である。TM-Nの電子構造に対する理論的研究としては、1990年代に行われたHarrisonらによるab initio MCSCF/MRSDCIを用いた一連の計算があり、その後の電子構造解釈の基礎となっている<sup>(1)</sup>。しかし、現在に至るまで実験データが着実に蓄積しつつある一方で、Harrison以外の信頼すべきab initio理論研究は、Siegbahn and Bloomsbergの計算<sup>(2)</sup>と、最近の平野らによる精密計算<sup>(3)</sup>以外に見るべきものは少ない。本研究では、TM-Nの中でも励起電子スペクトルが比較的豊富に得られている<sup>(4)</sup>CrNを対象に選択し、基底状態および低い励起状態に対する高精度のab initio CASSCF/CASPT2 理論計算を行って、その電子構造の記述を試みる。

【方法】1電子基底系として、CrにはRoosらによるANO-L:(21s15p10d6f4g)/[8s7p6d4f3g]、NにはDunningらによるaug-cc-pVQZ:(13s7p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g]を使用し、スカラー/1電子の相対論的効果をDouglas-Krollハミルトニアン経由で取り込んだ。MOの生成にはComplete Active Space SCF(CASSCF)を用い、Crの4s,3d,4pおよびNの2s,2pをActive Spaceに選択し、11原子価電子を相関させた。 $C_{\infty v}$ を $C_{2v}$ で模倣するため、MOにはequivalence restrictionを加える。同じ対称性の複数の励起状態を求める場合には、State Averagingを行う。dynamicalな電子相関の取り込みを行うため、(SA-)CASSCF波動関数を元にLS-CASPT2計算を行い、最終的なポテンシャル曲線と分光定数を定める。全ての計算はTru64/OSF1上で動作するMolcas6.0を用いて行う。

【結果】実験的に同定されていると考えることのできるCrNの電子状態は、 $X^4\Sigma^-(1\delta^2 9\sigma^1)$ 、 $A^4\Pi(1\delta^2 4\pi^1)$ 、 $B^4\Sigma^-(1\delta^2 10\sigma^1)$ 、 $d^2\Pi(1\delta^2 4\pi^1)$ 、 $a^2\Pi(1\delta^2 4\pi^1)$ である。( )内は想定されている電子配置を示す。ここでは、基底状態 $X^4\Sigma^-$ に対して【方法】に述べた計算スキームを適用して得られたCASSCF/CASPT2分光定数を表1に示し、他の理論値および実験値と比較する。今回得られた値が実験をよく再現していることが分かる。上にあげた励起状態のポテンシャル曲線や分光定数については、励起状態におけるLS-CASPT2計算の技術的な問題点とあわせて討論会当日に議論する予定である。

表1 CrN 分光定数

$R_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e$	方法
1.619	854	2.75	MRCI <sup>(1)</sup>
1.62	n/a	3.18	MRCI <sup>(2)</sup>
1.576	936	2.97	CASSCF
1.570	940	4.30	CASPT2
1.563	1050	n/a	実験

## 【文献】

- (1) J.F.Harrison, Chem.Rev.2000,100,679,および引用文献.
- (2) M.R.A.Bloomsberg and P.E.M Siegbahn, Theor. Chim. Acta, 1992, 81, 365.
- (3) 平野 恒夫, 糸野 幸子, 小鷹 恵利香, 三井 由香里, 天野 倫子, 福井 玲, 長嶋 雲兵, 分子構造総合討論会予稿, 2004, 「ab initio 分子軌道法による分光学的精度を目指した分子定数の高精度予測」および引用文献.
- (4) C.Zhou, W.J.Balfour, C.X.W.Qian, J.Chem.Phys 1997,107,4473, および引用文献.

