

タングステン水素化物の構造に対する相対論的効果

(阪府大院理¹, 山形大教²) ○小関史朗¹, 久島孝昭¹, 松下武司¹, 豊田東雄²

【序】本研究室では、遷移金属水素化物におけるスピン軌道相互作用効果について研究を行ってきた。今まで、3族～7族の水素化物の解離エネルギー曲線を報告し(文献1-3)、現在8族～12族の水素化物についてまとめている(文献4)。この研究プロジェクトの次の段階としてスピン軌道相互作用効果の幾何学的構造に与える影響について検討することとした。その第1ステップとしてタングステン水素化物 WH_n ($n=2-6$)の構造について検討したので報告する。なお、構造変形の過程は Jahn-Teller および pseudo-Jahn-Teller 効果の立場から解釈を試みた。

【計算方法】タングステンには effective core potential (SBKJC)基底関数を用い、1組の d 関数を加えた(今後 f 関数も含める予定)。水素には 31G 基底関数に1組の p 関数を加えたものを用いた。電子状態を表す波動関数は MCSCF(multiconfiguration configuration self-consistent field)法により求めた。なお、active 空間にはタングステンの 5d 軌道と 6s 軌道および水素原子の 1s 軌道に相当する分子軌道を含めた。MCSCF 法により最適化した分子軌道を用いて FOCI (first-order configuration interaction)波動関数を求め、それらを用いてスピン軌道相互作用行列を構築した。なお、各行列要素の計算には有効核電荷近似を用いた。この行列を対角化することでエネルギー的に低いいくつかの電子状態(spin-mixed states)のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。これらの計算の詳細は各分子の考察において述べる。すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS(文献5)を用いて実行した。

【結果と考察】

●WH: この分子におけるエネルギー的に低い多数の spin-mixed 状態の解離ポテンシャル曲線は既に報告した(文献3)。基底状態 ${}^6\Sigma^+$ のエネルギー最小点では、 $R(W-H) = 1.746\text{\AA}$ であり、解離エネルギーは 20108cm^{-1} と見積もられた。断熱近似内での解離極限は、 $W({}^7S)+H({}^2S)$ と $W({}^5D)+H({}^2S)$ がエネルギー的に極めて接近しており(582cm^{-1} の差)、これにスピン軌道相互作用効果を考慮すると基底状態は 5D_0 となり、Moore の実験結果と一致する。なお、スピン軌道相互作用効果を考慮したときの基底状態 $\Omega = \frac{1}{2}({}^6\Sigma_{1/2})$ のエネルギー最小点では、 $R(W-H)=1.751\text{\AA}$ であり、解離エネルギーは 16224cm^{-1} とかなり小さくなった。我々が知る限り、解離エネルギーに関する実験報告はない。

● WH_2 : 線形構造($D_{\infty h}$)における基底状態は ${}^5\Pi$ である。それゆえ、Jahn-Teller (or Renner-Teller)効果により bent して安定化する。我々の計算によれば、断熱近似内で 7563cm^{-1} 安定化し、 $\theta(H-W-H)=117^\circ$ となることが明らかになった。結合距離は $R(W-H)=1.871\text{\AA}$ ($D_{\infty h}$)/ 1.754\AA (C_{2v})であった。これにスピン軌道相互作用効果を考慮すると、基底状態は5つの状態に分裂するが、 $D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$ の変形に沿って滑らかな変

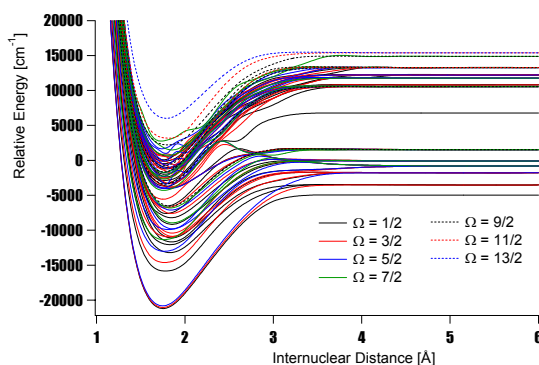


図1. Relativistic potential energy curves for WH.

角ポテンシャルエネルギー曲線を得るために ${}^5\Pi_x \rightarrow {}^5B_1$ および ${}^5\Pi_y \rightarrow {}^5B_2$ の両方の状態を均等に取り扱う2状態平均化MCSCF法を用いることにした. 図2の黒色で示したポテンシャルエネルギー曲線が基底状態 ${}^5\Pi$ に起因するspin-mixed状態である. 最も低いspin-mixed状態のポテンシャルエネルギー曲線に着目すると, 安定化エネルギーは 4909cm^{-1} とかなり小さくなる. しかしながら, 分子軌道を最適化する際に2状態平均化MCSCF法を用いているために, 明らかに安定化エネルギーを過小評価している. この問題については現在検討中である.

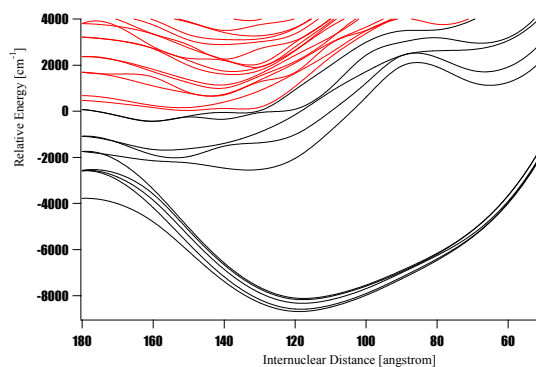


図2. Relativistic bending potential energy curves for WH_2 .

● WH_3 : 平面構造(D_{3h})における基底状態は ${}^4A_2'$ であり, この状態はpseudo-Jahn-Teller効果により非平面化し C_{3v} 構造となる. 我々の計算によれば, 断熱近似内での安定化エネルギーがわずかに 217cm^{-1} であり, スピン軌道相互作用を考慮することにより本質的に変わる可能性があると思われた. しかしながら実際にスピン軌道相互作用効果を考慮した相対論的ポテンシャルエネルギー曲線をもとめてみると, 図3のように形状に大きな変化は見られなかった. 基底状態の安定化エネルギーは 240cm^{-1} とわずかに大きくなった.

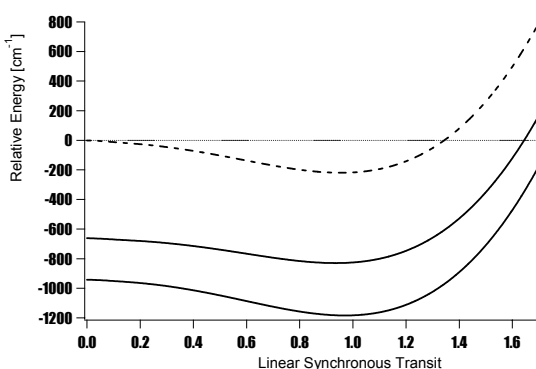


図3. Bending potential energy curves for WH_3 .
Broken line: adiabatic curve.
Solid lines: relativistic curves.

● WH_4 , WH_5 , WH_6 : これらの分子に関する理論計算および考察は現在進行中であり, 結論はまだ得られていない. 今までのところ, WH_4 の基底状態 3A_2 は T_d 構造において最安定であり, Jahn-Tellerおよびpseudo-Jahn-Teller効果により変形しないことが明らかになった. 一方, WH_4 の平面構造 D_{4h} における基底状態 ${}^3A_{2g}$ はかなり不安定であり, pseudo-Jahn-Teller効果により低い対称性をもつ構造に変形することが期待される. MCSCF/SBKJC(d,p)法による振動解析によれば, D_{4h} 構造は2つの虚数振動モードを有し, b_{1u} 振動(面外)により D_{2d} 構造へ, e_u 振動(面内)により C_{2v} 構造へpseudo-Jahn-Teller変形するだろう. 前者の振動に沿って安定化すると T_d 構造に至る. 現在, 後者の振動に沿う安定化経路を解析中である. WH_5 および WH_6 については当日報告する.

参考文献 1) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 785-794. 2) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 4707-4719. 3) Koseki, S.; Matsushita, T.; Gordon, M. S. *In preparation*. 4) Koseki, S.; Matsushita, T.; Gordon, M. S. *In preparation*. 5) Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; Koseki, S.; Matsunaga, N. et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347.