

## CrN 分子の四重項状態 (東京農大・生物産業学部) 阪井 健男

【序】CrN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、その電子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。ところが、現在に至るまで実験データの蓄積が着実になされつつある一方、CrNの電子構造に対する理論的研究はごく限られている。1990年代に発表されたHarrisonらによるab initio MCSCF/MRSDCIを用いた計算は、その後のCrNの電子スペクトル解釈に対する出発点をもたらしたと言える。このHarrisonの仕事以外の信頼すべき理論研究は、Siegbahn and BloomsbergのCMRCI計算<sup>(2)</sup>があるだけである。ただし両者とも計算対象は基底状態に限られ、ポテンシャルエネルギー曲線は与えられていない。そこで我々は、高精度のab initio CASSCF/CASPT2 理論計算によるCrNの基底状態および低い励起状態のポテンシャル形状を含む電子構造の解明を試み、04年の本討論会<sup>(1)</sup>でその成果と残された課題について報告した。今回は、その後の展開について報告する。

【方法】1電子基底系にはRoosらによるANO-RCCからCr(21s15p10d6f4g)/[9s7p6d4f3g]、N(14s9p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g]を使用し、スカラー/1電子の相対論的效果を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,3d' $\delta$ ,4p $\sigma$ 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る。3d' $\delta$ の取り込みは解離の適正な記述に不可欠である。軸対称性を確保するために、計算はC<sub>2</sub>対称性で実行しState Averagingを行った。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MultiState-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CentOS 4.3上で動作するMolcas6.4を用いて行った。

【結果】ここでは、X, Bおよび実験的には未確認の $\Delta$ 状態に対するCASSCF/CASPT2 分光定数を表に示し、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。これ以外の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MS-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。

### 【文献】

- (1) 阪井健男, 分子構造総合討論会 2004.
- (2) J.F.Harrison, Chem.Rev.2000,100,679,および引用文献.
- (3) M.R.A.Bloomsberg and P.E.M Siegbahn, Theor. Chim. Acta, 1992, 81, 365.
- (4) C.Zhou, W.J.Balfour, C.X.W.Qian, J.Chem.Phys 1997,107,4473, および引用文献.

CrN分光定数: 実験値との比較

状態	T <sub>v</sub> (eV)		$\omega_v$ (cm <sup>-1</sup> )		R <sub>v</sub> (Å)	
	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.
X <sup>4</sup> $\Sigma^-$	Present	-	953 <sub>(-97)</sub>	-	1.530 <sub>(0)</sub>	-
	B&S	-	-	1050	1.62 <sub>(0.01)</sub>	1.530
	Harrison	-	854 <sub>(-190)</sub>	-	1.619 <sub>(0.001)</sub>	-
B <sup>4</sup> $\Sigma^+$	2.645 <sub>(0.005)</sub>	2.620	613	-	1.658 <sub>(-0.001)</sub>	1.694
1 <sup>4</sup> $\Delta$	3.258	-	1204	-	1.703	-

1. 実験値は全て、Balfour et al.による。  
2. ( ) 中の値は、実験値-計算値の差を示す。