

遷移金属水素化物(MH<sub>4</sub>, M=第三遷移系列)

## の構造変形に関する相対論的研究

(阪府大院理) 久島 孝昭, 松下 武司, 麻田 俊雄, 小関 史朗

【序論】Jahn-Teller 理論は、分子対称性低下の理論であり、遷移金属錯体の構造の考察に応用できる重要な理論の一つである<sup>1)</sup>。本研究では、遷移金属水素化物(MH<sub>4</sub>, M=第三遷移系列)を対象とし、最も高い対称性を持つ構造から最安定構造までの構造変形の過程を Jahn-Teller 理論に基づいて検討した。そして、中心金属の違いが構造変形の過程に及ぼす影響について考察した。また、スピン軌道相互作用効果を考慮した解析を行い、断熱近似のポテンシャルとの違いについても検討した。

【計算方法】基底関数については、遷移元素には、ECP(effective core potential)基底関数(SBKJC)<sup>2)</sup>に1組のd関数を加えたものを、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(multi configuration self-consistent field)法により求めた。なお、MCSCF法におけるactive orbitalsには遷移元素の5d軌道と6s軌道および水素の1s軌道に相当する分子軌道を用いた。スピン軌道相互作用効果については、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、Breit-Pauli型ハミルトニアンを有効核電荷近似(一電子近似)して、計算を行った<sup>3)</sup>。なお、すべての計算は量子化学計算プログラムGAMESS<sup>4)</sup>を用いて実行した。

## 【結果と考察】

本研究では、各分子最も不安定な構造からのJahn-Teller理論に基づく構造変形について検討した。その結果、中心金属によって構造変形の過程は、大きく異なっていることが明らかになった。

HfH<sub>4</sub>の場合、最も不安定なD<sub>4h</sub>構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)は、二つの虚数振動(b<sub>1u</sub>, a<sub>2u</sub>)を有する。この構造は、それぞれの振動に沿って構造変形し、C<sub>4v</sub>構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)を経由して、最終的に最安定構造であるT<sub>d</sub>構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)へ至ることを見出した(図1)。

これらの構造変形の過程は、全てPseudo-Jahn-Teller効果によるものである。

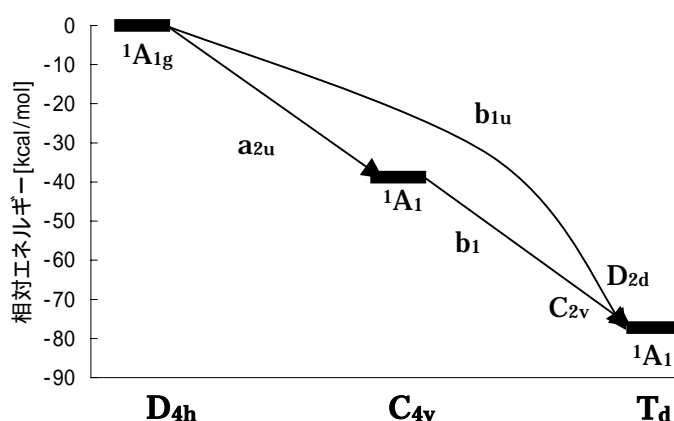


図1 HfH<sub>4</sub>のD<sub>4h</sub>構造からのJahn-Teller理論に基づく構造変形過程

一方、TaH<sub>4</sub> の場合、最も不安定な D<sub>4h</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1g</sub>)は、三つの虚数振動(b<sub>1u</sub>, e<sub>u</sub>, a<sub>2u</sub>)を有する。この構造は、それぞれの振動に沿って構造変形し、C<sub>2v</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)を經由して、最終的に最安定構造である T<sub>d</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>E)および準安定状態である C<sub>4v</sub> 構造(基底状態:<sup>2</sup>A<sub>1</sub>)へ至ることを見出した(図 2)。

これらの構造変形の過程は、全て Pseudo-Jahn-Teller 効果によるものである。

同様に、OsH<sub>4</sub> についても同様に検討した。

最も不安定な D<sub>4h</sub> 構造(基底状態:<sup>5</sup>A<sub>2g</sub>)は、三つの虚数振動(e<sub>u</sub>, b<sub>1u</sub>, a<sub>2u</sub>)を有する。この構造は、それぞれの振動に沿って構造変形し、最終的に最安定構造である T<sub>d</sub> 構造(基底状態:<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)および準安定状態である C<sub>2v</sub> 構造(基底状態:<sup>3</sup>A<sub>2</sub>)へ至ることを見出した。また、図 3 に e<sub>u</sub> 対称の振動に沿った D<sub>4h</sub> 構造と C<sub>2v</sub> 構造の間の IRC 計算を示した。OsH<sub>4</sub> の場合、D<sub>4h</sub> 構造では、基底状態が quintet であるが、図のように構造変形の過程でポテンシャル曲線が交差し、基底状態が triplet になる。

スピン軌道相互作用効果を考慮したポテンシャルエネルギー曲線と、断熱近似のポテンシャルエネルギー曲線を比較した結果については、当日発表する。

- 【参考文献】 1)H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1937** 161, 220,  
 2)T.R.Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555  
 3)Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96(26), 10768.  
 4)Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; Koseki, S.; et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1347.

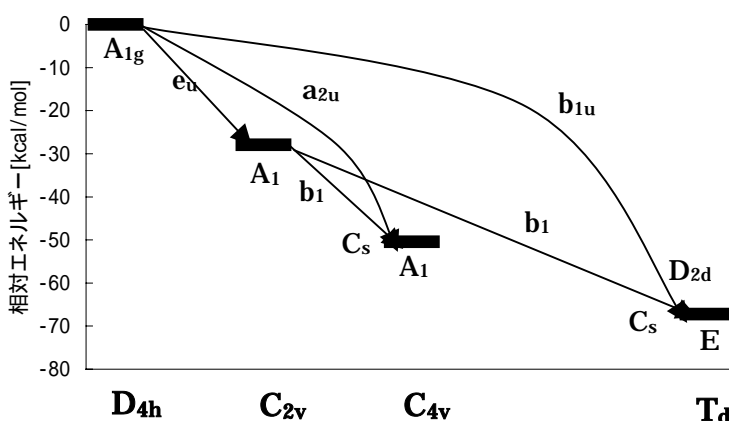


図 2 TaH<sub>4</sub> の D<sub>4h</sub> 構造からの Jahn-Teller 理論に基づく構造変形過程

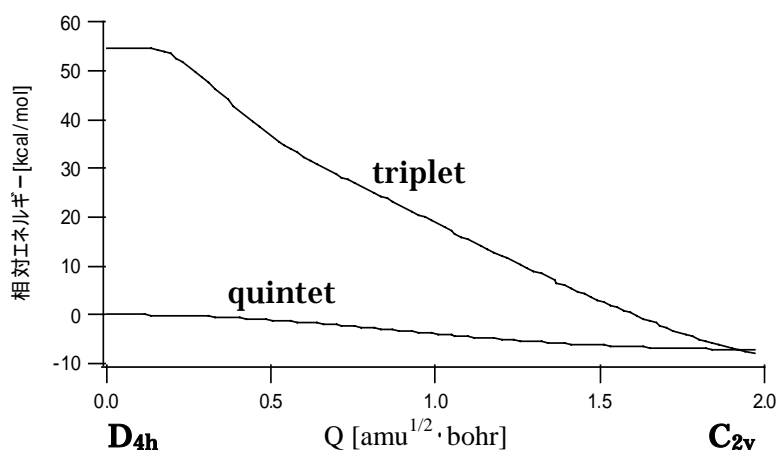


図 3 OsH<sub>4</sub> の D<sub>4h</sub> 構造から C<sub>2v</sub> 構造に至る IRC に沿うポテンシャルエネルギー曲線