

4p051

CoH分子のMRCPA計算による電子状態

(NEC基礎研¹、CREST²、産総研³) 友成六美^{1,2}、平野恒夫²、長嶋雲兵^{2,3}

<序>

私達は 3d遷移金属原子を含む小分子の電子状態に対して、高度に電子相関を取り入れた計算を行う事により主にその分光定数の研究を行っている。CoH分子は 1937 年に初めて測定がなされ、後に³Φ状態が基底状態であると確定している。しかしながら、³Φ基底状態に対して異なる二つの平衡核間距離(*re*)が報告されており、又これまでの理論計算では、*a*⁵Φ-*X*³Φ 励起エネルギーが実験値 6625 ± 110 cm⁻¹に対して 4597 cm⁻¹しか得られておらず、高精度な再計算が必要と考えた。

<計算方法>

基底関数はClementi-RoettiのSTO (Slater-type orbital) を基にdiffuse関数や分極関数を加えて作成した。Co原子には(9s7p5d2f1g) set, H原子には (5s3p1d) setを用いた。プログラムはAlchemyを用い、全ての計算にC_v対称性を強制した。*X*³Φ、*a*⁵Φ状態に対し、valence(Coの3s,3p,3d,4s,4p軌道、Hの1s軌道)14軌道に18電子を割り振るCASSCF計算で得られたMOを用いて、valence内の電子相関を取り入れるMR(multi-reference)SDCI+Q(Davidson補正)計算を行った。さらに得られた各状態の自然軌道を用いて、田中らによるMRCPA(MR coupled pair approximation)法によりCI空間に対する摂動補正として多電子励起の効果を見積もった。

<結果と考察>

表には、計算によって得られた*X*³Φ、*a*⁵Φ状態の分光定数を、実験値と共に与えてある。*a*⁵Φ励起状態は本質的にHartree-Fockで記述される電子状態で、SDCI+Q、CPA計算は 1 参照関数で行った。一方*X*³Φ基底状態に対しては、MRSDCI計算の段階で参照関数を 2, 3, 4 個と増やしてみて、4 個の参照関数を用いれば、特に*a*⁵Φ状態への励起エネルギーについて実験値と対応の良い値 6217.7 cm⁻¹が得られた。MRCPA計算は4参照関数の場合のみ行った。³Φ基底状態の*re*に関しては、計算結果と比べて二つの実験値のうち 1.514 の方が尤もらしいと考える。が、*re* = 1.514 とすると、計算値は実験値よりやや小さ目である。MRCPA計算により多電子効果を取り入れる事により、*re*はさらに若干減少する。*(a*⁵Φ状態では逆にやや増加する)。基底状態での振動数は、多電子効果により 10 cm⁻¹程減少し、実験値をほぼ再現する。*a*⁵Φ状態でも振動数は減少し、その程度は基底状態よりもやや大きい。³Φ基底状態から*a*⁵Φ状態への励起エネルギーは、MRCPA計算によりさらに 100 cm⁻¹以上も改善し、かなり実験値に近い値が得られた。私達はこの計算で、非相対論計算とし

State	<i>r_e</i> / Å	<i>ω_e</i> / cm ⁻¹	<i>E(a</i> ⁵ Φ- <i>X</i> ³ Φ)/ cm ⁻¹
³ Φ			
4-ref CI+Q	1.5074	1938.1	0.0
MRCPA(4)	1.5066	1929.2	0.0
Exp.1a)	1.542	1925.2	0.0
Exp.2b)	1.5138		
⁵ Φ			
1-ref CI+Q	1.6261	1774.1	6217.7
MRCPA(4)	1.6320	1756.0	6331.2
Exp.1a)	1.67 ± 0.05		6625 ± 110

てはほぼ極限に近いものと考え。残りの実験値との差異に関しては、相対論的計算により議論される事を期待する。

a) A. E. S. Miller, et al. *J. Chem. Phys.* 87, 1549–56 (1987)

b) S. P. Beaton, et al., *J. Mol. Spectrosc.* 164, 395–415 (1994)