

## Dissociation Potential Curves of Low-Lying States in Transition Metal Hydrides. 4 - Group 8 Hydrides -

阪府大院・理, アイオア州立大・化学 ○小関史朗, 松下武司, Mark S. Gordon

【序】 重金属化合物における発光過程を研究する上で相対論的効果は重要な役割を果たす。それゆえ、我々は重金属化合物における相対論的効果の一般的傾向を明らかにするために、その基礎データ収集を目的として transition metal mono-hydrides の解離エネルギー曲線を求め、エネルギー曲線に対するスピン軌道相互作用効果に着目して解析を行ってきた。第3～7族に属する遷移金属元素が形成する mono-hydrides については既に報告した[1-3]。本報告では、第8族に属する遷移金属元素が形成する mono-hydrides (FeH, RuH, and OsH)について報告する。

【計算方法】 分子軌道は非相対論的 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により最適化した。ただし、MCSCF active 空間には水素原子の 1s 軌道と金属元素の次のような軌道を含めた：

Fe 原子： $nd$  軌道および $(n+1)spd$  軌道( $n=3$ )。以下、 $dspd$  空間と呼ぶ。

Ru 原子： $nd$  軌道、 $(n+1)sd$  軌道および $(n+2)s$  軌道( $n=4$ )。以下、 $dsds$  空間と呼ぶ。

Os 原子： $nd$  軌道および $(n+1)sp$  軌道( $n=5$ )。以下、 $dsp$  空間と呼ぶ。

求めた軌道を用いて first-order configuration interaction (FOCI)波動関数を求め、それを用いて Spin-orbit coupling (SOC)を見積もった。ただし、Spin-orbit coupling (SOC)の計算には有効核電荷を含めた一電子近似を用いた[4,5]。これらすべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS により行った[6]。

### 【計算結果】

#### 1. FeH

MCSCF active 空間として  $dsp$  および  $dsds$  空間を用いた場合には、MCSCF iteration の途中で active 軌道と external 軌道の交換が起こり、滑らかな解離エネルギー曲線を得ることができない。それゆえ、上述のようにより大きな  $dspd$  空間を MCSCF active 空間として用いた。その結果、滑らかな解離エネルギー曲線を得ることができ、結合領域における基底状態は ${}^6\Delta_{7/2}$ と得られた。しかしながら、既に報告されている実験および異なる手法を用いた理論計算の報告では、基底状態が ${}^4\Delta_{7/2}$ であり[7]、我々の結果とは異なる。実際のところ、結合領域では最低 ${}^6\Delta$ 状態と最低 ${}^4\Delta$ 状態はエネルギー的に極めて接近しており、計算手法によっては容易に逆転する可能性がある。それゆえ、基底関数系やMCSCF active 空間を変更したり、軌道最適化の手法を変えていくつか異なる計算方法を用いて調査している。これらに関する詳細については当日報告する。

#### 2. RuH

この分子についても MCSCF active 空間として  $dsp$  空間を用いると滑らかなエネルギー

曲線を得ることができない。それゆえ、dsds 空間を用いて計算を実行した (dspd 空間を用いても滑らかな曲線を得ることはできなかった)。この分子の結合領域においても FeH と同様に最低 $^4\Sigma$ 状態と最低 $^4\Phi$ 状態はエネルギー的に近接しており、最終的な結論は得られていない (図 1 参照)。我々の計算結果によれば最低 $^4\Phi_{9/2}$ 状態が最低 $^4\Sigma_{1/2}$ 状態よりも  $371\text{cm}^{-1}$ ほど安定になり基底状態であるが、過去の実験・理論計算では $^4\Sigma_{1/2}$ が基底状態と報告されている。しかしながら、最近十数年ほどの間報告がなく、エネルギー差も小さいことから考察の余地はあると思われる。

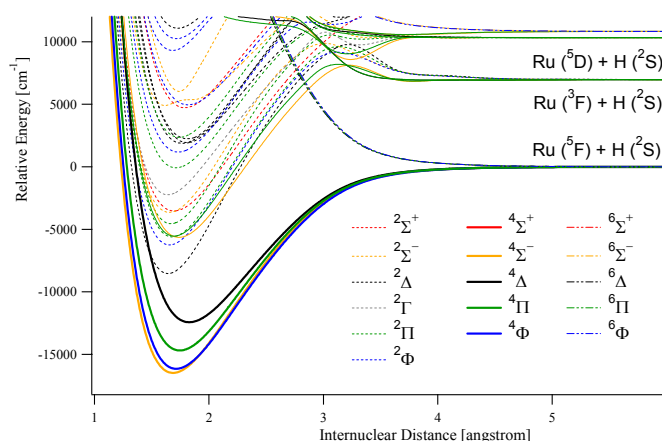


図 1. Dissociation potential energy curves of low-lying adiabatic states in RuH.

### 3. OsH

この分子の解離エネルギー曲線は、dsp 空間を用いて容易に得ることができた。結合領域における基底状態は $^4\Pi_{5/2}$ であり、過去の理論計算の報告と一致している。非相対論的ポテンシャルエネルギー曲線を図 2 に示した。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は当日報告する。

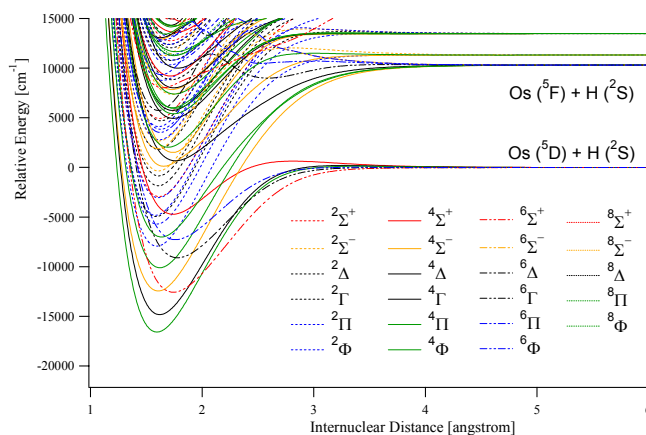


図 2. Dissociation potential energy curves of low-lying adiabatic states in OsH.

【今後】現在、第 9 ~ 12 族に属する金属元素が形成する mono-hydrides の解離エネルギー曲線も並行して計算している。第 3 ~ 12 族の計算結果をもとに、解離エネルギー曲線および物理的・化学的特性に対する相対論的効果の一般的傾向を明らかにすることが本研究の最終目標である。

#### 【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*, 4707-4709.
- [3] Koseki, S.; Matsushita, T.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 2560.
- [4] Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10430.
- [5] Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 8262.
- [6] Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; Koseki, S. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [7] 例えば, Wilson, C.; Brown, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *209*, 192.