

演 題	CoCN の分子定数の超精密計算	
発 表 者 (所 属)	○福井 玲*1*2*3、長嶋 雲兵*1*2、平野 恒夫*1 (*1 産総研グリッド研究センター、*2 筑波大数理、*3 日本HP)	
連 絡 先	産総研グリッド研究センター 〒110-0015 東京都台東区上野 6-9-3 住友不動産上野ビル8号館7階 Tel: 03-5246-6204 Fax: 03-5246-6208	
キ ー ワ ー ド	Co, CoCN, <i>ab initio</i> , molecular orbital method, size inconsistency, truncation error, MR-SDCI, MR-ACPF	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 など		
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 	具 体 的 方 法
	<ul style="list-style-type: none"> ・未定 	

【序】

我々はこれまで星間化合物として観測されている MgCN、MgNC、CaCN、CaNC の電子状態、分光学定数について MCSCF、MR-SDCI、MR-ACPF などの精度の高い *ab initio* 計算を行ってきた¹。本研究で取り上げる遷移金属のシアン化合物である CoCN については、実験、理論計算ともにこれまでほとんど情報がなかった。ごく最近、Sheridan らによって気相中の CoCN の回転スペクトルが初めて測定された²。彼らは、CoCN の基底状態を $^3\Phi_1$ と推定している。今回報告する CoCN についての計算は、実験結果の解釈にとどまらず、今後の実験の予測にも重要な役割を果たすものとする。

【方法】

Co の基底関数は、Roos の Augmented Triple Zeta ANO を用いた。Co⁺の縮退度に応じて状態を平均した MCSCF 法で得られる Natural Orbital を用い、Co 原子由来の 3d、4s および CN 分子の 2s、2p からなる 14 軌道を active 軌道として MR-SDCI 法及び MR-ACPF 法の計算を行った。また、MR-SDCI 法には、

Davidson の補正 (MR-SDCI+Q)、Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (MR-SDCI+Q+E_{rel}) を行い評価した。分光学定数は、平衡構造付近のポテンシャル関数を求め、4 次の多項式にフィットし、その展開係数から分光学定数を算出した。全ての分子軌道計算は MOLPRO を用いて行った。

【結果・考察】

MCSCF 法で得られた平衡構造付近での $^3\Delta$ 状態との各状態の相対エネルギー差 (単位: mHartree) を示す。

方法	$^3\Pi$	$^3\Phi$	$^5\Delta$	$^5\Pi$	$^5\Phi$
MCSCF	2.466	2.758	-23.232	-27.637	-35.518
MR-SDCI	2.921	3.073	21.357	8.617	16.148
MR-SDCI+Q	2.913	2.441	26.161	13.864	21.083
MR-SDCI+Q+E _{rel}	2.683	1.985	15.598	3.828	10.881
MR-ACPF	計算中	計算中	27.978	16.243	23.177
MR-ACPF+E _{rel}	計算中	計算中	17.459	6.393	13.105

MCSCF 法では Quintet 状態がエネルギー的に安定であったが MR-SDCI 法へと計算を進めると Triplet 状態のエネルギーが下がってくるのが分かった。MCSCF 法の記述だけでは十分ではなく動的な電子相関を取り入れた手法が重要であることが分かる。また、MR-SDCI+Q+E_{rel} 法では $^3\Delta$ と $^3\Phi$ 状態とのエネルギー差が 1.96 mHartree であり、わずか 5 mHartree の間に 3 つの状態が込み合っていることが分かった。我々は CoH についての MR-SDCI 計算において truncation に基づく size inconsistency の問題が生じることを報告しており³、CoCN でも同様な問題が起こっている可能性があるため、現在 size-consistent な MR-ACPF 法を用いた解析を行っている。

下記に、MR-SDCI 法による $^3\Delta$ 状態の分光学定数の結果を示す。分子は直線分子とし、CoC 間と CN 間の距離を変数とした。

	$r_e(\text{Co-C})/\text{\AA}$	$r_e(\text{C-N})/\text{\AA}$	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}
Exp. ²	1.883	1.131	4200.8	
MR-SDCI	1.932	1.171	3968.8	2168.353
MR-SDCI+Q	1.912	1.172	4024.9	2155.261
MR-SDCI+Q+E _{rel}	1.887	1.171	4099.6	2155.670

CoCN は MgCN¹ と同様に floppy な分子であり、変角振動のため回転定数の実測値 B_0 は、計算で求まる B_e 値よりも大きくなるのが予測される。変角振動に基づく補正の詳細は講演で報告する。

【参考文献】

- (1) T.E. Okada, T. Hirano, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **216**, 379 (2002). K. Ishii, T. Taketsugu, and T. Hirano, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 506 (2003). (2) P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, 58th Ohio State University International Symp. on Molecular Spectroscopy (USA, 2003). (3) 福井、長嶋、平野、分子構造討論会(2003).