

NCS ラジカルの分光学定数: Core-valence 相関の重要性

○平野恒夫^{1,3}、長嶋雲兵¹、小鷹恵利香^{2,3}、Per Jensen²

¹産業技術総合研究所・グリッド研究センター (〒110-0015 東京都台東区上野 6-9-3)

²Wuppertal 大学 (FB 9 - Theoretische Chemie, Bergische Universität, Wuppertal, Germany)

³お茶の水女子大学理学部 (〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1)

実験的にも理論的にもよく研究されている NCO と違って、その等電子ラジカルである NCS の研究例はそう多くはない。実験的には基底状態 $^2\Pi$ の回転定数は分かっているが (天竺ら, 1991)、その結合距離を定めることは出来ていない。理論的には、Koch ら (1987)、Tokue ら (1990)、Yu ら (1997)、Li と Iwata (1997)、Szalay ら (1998)、Ouazbir ら (1999) などの研究があるが、もっとも精度が高いと思われる Ouazbir らの Full valence MR-SDCI/cc-pVQZ(-g) の計算でさえ回転定数 B_0 の誤差は 0.8 % もあるので、そこで述べられている種々の分子定数の予測値の信頼性の保証はない。

そこで、精度の高い分光学定数の予測を目指して、我々は、Table 1 に示すように、高度に電子相関を取り入れた計算を数多く試行してみた。1) は Ouazbir らの計算 (1999) である。S の基底関数には問題が多いことが知られているので、我々は、まず tight な d -関数の入った cc-pV(Q+d)Z を使ってみたが、あまり効果はなかった。Ouazbir らが省略した g -基底関数を追加してみたのが 4) 以下で、確かに若干の改善が見られるものの、 B_e の誤差は 0.5 % を切れなかった。また、7) に見るように、相対論的エネルギーの補正は殆んど結果に影響しなかった。

しかし、core-valence 電子相関を入れると、9)-11) にみるように、回転定数 B_0 の実験値を誤差 0.03 % の精度で再現できることが分かり、core-valence 電子相関の重要性が確認された。回転定数 B_0 がこの精度で再現できたので、N-C および C-S の結合距離 r_e は 10) の結果から、それぞれ 1.1785、1.6319 Å と決定できる。実験的に結合距離を決める手段としては、isotopomer NC³⁴S の B_0 の測定が考えられる。上記の結合距離の予測値を使うと、NC³⁴S の B_e と B_0 は、それぞれ 5971.1、5960.4 MHz となる筈である。

Table 1 Equilibrium Geometry and Rotational Constant of $\tilde{X}^2\Pi$ NC³²S at Various Levels of Calculations

Method	Active space	Basis sets ^a		$r_e(\text{N-C})/\text{\AA}$	$r_e(\text{C-S})/\text{\AA}$	B_e/MHz
		S	C and N			
1) MR-SDCI ^b	Full valence	aVQZ(-g)	aVQZ(-g)	1.1735	1.646	6066.2
2) MR-ACPF	Full valence	V(Q+d)Z(-g)	VQZ(-g)	1.1810	1.6429	6053.6
3) MR-ACPF	9σ-11σ, 2π-4π ^c	V(Q+d)Z(-g)	VQZ(-g)	1.1784	1.6428	6063.3
4) MR-ACPF	9σ-11σ, 2π-4π ^c	V(Q+d)Z	VQZ	1.1785	1.6394	6079.1
5) MR-ACPF	9σ-11σ, 2π-4π ^c	V(Q+d)Z	aVQZ	1.1811	1.6367	6082.4
6) MR-ACPF	Full valence	aV(Q+d)Z	aVQZ	1.1815	1.6396	6067.5
7) MR-ACPF+E _{rel}	9σ-11σ, 2π-4π ^c	aV(Q+d)Z	aVQZ	1.1788	1.6390	6080.1
8) CCSD(T)	Full valence	V(Q+d)Z	aVQZ	1.1783	1.6424	6066.0
9) MR-SDCI	Core-val. Full-v. ^d	aCV(Q+d)Z	aCVQZ	1.1754	1.6349	6112.0 ($B_0 = 6101.2$)
10) MR-SDCI+Q	Core-val. Full-v. ^d	aCV(Q+d)Z	aCVQZ	1.1785	1.6319	6115.2 ($B_0 = 6104.5$)
11) MR-SDCI+Q+E _{rel}	Core-val. Full-v. ^d	aCV(Q+d)Z	aCVQZ	1.1783	1.6321	6115.0 ($B_0 = 6104.2$)
Exp. Amano, <i>et al.</i> (1991) for NC ³² S						$B_0 = 6106.62162(25)$

^a (-g): without g -functions. ^b Quazbir, *et al.* (1999). ^c Dynamic correlation from closed 6σ-8σ orbitals are included. ^d Full-v.: Full valence.