

2001

CoH、MnH分子の高精度計算による電子状態の研究

○友成六美¹、平野恒夫²、長嶋雲兵^{2,3}

¹NECナノエレ研(〒305-8501 つくば市御幸ヶ丘34)

²CREST、³産総研(〒305-8568 つくば市梅園1-1-1中央第二)

[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、非相対論計算としてほぼ極限に近いものを目指して、を行う事により主にその分光定数の研究を行っている。特に最もシンプルなハイドライドに着目し、今回はほぼ計算の終了したCoHとMnH分子について報告する。CoH分では、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 $a^5\Phi-X^3\Phi$ 励起エネルギーが実験値を再現できておらず、高精度な再計算が必要である。MnH分子では、⁷Σ⁺基底状態の*re*に関して実験値はほぼ一貫しているが、これまでの理論計算では*re*を再現できておらず、これもまた高精度計算が必要である。

[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。CoH分子の計算には、Co原子には(9s7p5d2f1g) , H原子には (5s3p1d)を用いた。MnH分子の計算に際しては、CoH分子の計算の経験から基底関数を少し改良し、Mn原子に(9s7p5d3f1g)、H原子には (5s3p2d)を用いた。プログラムはAlchemy IIを用い、全ての計算にC_{∞v}対称性を強制した。特にCoH分子ではΦ状態 (³Φ、⁵Φ) がターゲットであり、C_{2v}対称性下でΠ状態の混入を無くして計算できるのがこのプログラムの強みである。計算手法は、各状態に対して、valence(金属の3s,3p,3d,4s,4p軌道、Hの1s軌道)14軌道にvalence由来の電子(CoHの場合18電子、MnHの場合16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CoH分子に対しては、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]

1. CoH 分子 a)

表には、計算によって得られた $X^3\Phi$ 、 $a^5\Phi$ 状態の分光定数を、実験値と共に与えてある。励起エネルギーに関して、⁵Φ励起状態を基準(ゼロ)として³Φ基底状態とのエネルギー差をマイナス値で与えた。(マイナス符合を取り除けば、各計算方法における $X^3\Phi \rightarrow a^5\Phi$ の励起エネルギーとなる。) $a^5\Phi$ 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 $X^3\Phi$ 基底状態に対しては、MRSDCI計算の段階で参照関数を2、3、4、5個と増やしてみ、最低でも4個の参照関数を用いれば、特に $a^5\Phi$ 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 6218 cm⁻¹が得られた。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

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$E(X^2\Phi - a^5\Phi)/\text{cm}^{-1}$
$^5\Phi$			
1-ref CI+Q	1.6261	1774	0
MRCPA(4)	1.6320	1756	0
Exp.1b)	1.67±0.05		0
$^3\Phi$			
4-ref CI+Q	1.5074	1938	-6218
MRCPA(4)	1.5066	1929	-6331
5-ref CI+Q	1.5095	1922	-6536
MRCPA(4)	1.5061	1915	-6286
Exp.1b)	1.542	1925	-6625± 110
Exp.2 ^{c)}	1.5161		

値のうち 1.516 Åの方が尤もらしいと考える。が、 $r_e = 1.5161 \text{ \AA}$ とすると、計算値は実験値よりやや小さ目である。5-refを用いたMRSDCI+Q計算を行う事により、 R_e は若干延びて1.5095 Åが得られ、実験値に近づく。また、励起エネルギーも更に改善し、実験値に近い 6536 cm^{-1} が得られた。MRCPA計算により多電子効果を取り入れる事により、 r_e はさらに若干減少する。 $^3\Phi$ 基底状態の振動数 (ω_e)は、4-ref、5-refの計算で実験

2. MnH 分子

$^7\Sigma^+$ 基底状態でのCASSCFによると、この状態は一つの電子配置で記述されるHartree-Fock電子状態の様に見える。しかし、CASSCF計算による r_e は 1.8 Å以上であり、実験値約 1.74 Åよりかなり長く、動的電子相関により結合した状態であることがわかる。最低解のみ解くCASSCFで得られた軌道を用いて、参照関数を3 (Walshら^{d)}の σ ボンド部分の電子相関を取り込む)、4 (CAS SCFに於ける係数>0.03の電子配置)、8 (同様に係数>0.025)個用いたMRSDCI+Q計算を行った。どの計算でも r_e は 1.73 Å程度まで縮小して r_e に関しては改善されたものの、 ω_e に関しては $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ 程度で、実験値約 1540 cm^{-1} よりかなり大きめになっている。又何よりもポテンシャル曲線が滑らかなことが気掛かりである。Langhoffら^{e)}の計算より、 $B^2\Sigma^+$ 励起状態の影響も考えられるため、2解を解くstate-averaged (SA) CASSCFを行い、得られた軌道を用いて2解を求めるMRSDCI+Q計算を行った。ここで、CIの次元数削減のためMnの 3s由来の σ 軌道をactive spaceから外した。参照関数はCASSCFに於ける係数に従って、4, 6, 10, 14, 16, 20個を選んだ。参照関数の数が10以下では r_e は 1.8 Å以上であったが、ここから参照関数の数を増すに従い r_e は減少し、20個 (CASSCFに於ける係数>0.016)では $r_e = 1.73 \text{ \AA}$ が得られた。ポテンシャル曲線も滑らかなものが得られたが、 ω_e は 1650 cm^{-1} 程度でまだ実験値から遠い。最低解の重みを増したSA-CASSCFで得られた軌道を用いたMRSDCI+Qを、参照関数 12 個 (CASSCFに於ける係数>0.025)を用いて行ったところ、 $r_e = 1.725 \text{ \AA}$ 、 ω_e は 1550 cm^{-1} が得られ、ほぼ実験結果を再現した。

- a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* 126, 14430 (2007)
b) A. E. S. Miller, et al., *J. Chem. Phys.* 87, 1549–56 (1987)
c) S. P. Beaton, et al., *J. Mol. Spectrosc.* 164, 395–415 (1994)から補正した。
d) S. Walch and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* 78, 4597–4605 (1983)
e) S. R. Langhoff et al., *J. Mol. Spectrosc.* 138, 108–122 (1989)