

CO<sup>+</sup>の基底状態における振電相互作用定数○上島 基之<sup>1</sup>、佐藤 徹<sup>1,2</sup>、田中 一義<sup>1</sup><sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)<sup>2</sup>京都大学福井謙一記念センター(〒606-8103 京都市左京区高野西開町 34-4)

## 【緒言】

CO の基底状態の結合解離エネルギーは 11eV 以上ある安定な分子で、多数の振動準位を観測できることから、CO<sup>+</sup>(CO<sup>+</sup>X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>←COX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)の光電子スペクトルから振動状態を求めるなど古くからさまざまな研究がなされている[1]。光電子スペクトルから振電相互作用定数(VCC)を求めることができるが、過去の研究において非経験的に VCC を求めたものはないため、本研究では密度汎関数法を用いることで実験値をよく再現する方法を探索し、振電相互作用密度(VCD)解析により考察を行った。

## 【方法】

CO<sup>+</sup>の電子ハミルトニアンを $H_e(q, Q)$ とする。ここで $q$ は電子の座標、 $Q$ は核の座標を表す。このとき、 $H_e(q, Q)$ の固有状態を $\{|k\rangle\}$ とすると1次のVCCは次式で表される。

$$V = \left\langle i \left| \left( \frac{\partial H_e(q, Q)}{\partial Q} \right)_0 \right| j \right\rangle \quad (1)$$

Hellmann-Feynman の定理が成立しているとき、エネルギー勾配は VCC からなる行列の対角成分に等しくなる。

$$\frac{\partial E}{\partial Q} = \left\langle i \left| \left( \frac{\partial H_e(q, Q)}{\partial Q} \right)_0 \right| i \right\rangle \quad (2)$$

基底関数は通常、各原子核の中心位置で固定されているので Hellmann-Feynman の定理は成立しない。しかし floating 基底を用いることで Hellmann-Feynman の定理が成り立つ。

本研究では(2)式の左辺より評価する勾配法と右辺より求める積分法の二つの方法によりVCCを評価した。CO分子の構造最適化および振動解析を行い、得られた構造を用いてCO<sup>+</sup>のforce計算から勾配法によるVCC、一点計算から積分法によるVCCを求めた。用いたプログラムパッケージはGaussian03である。また、積分法でVCCを求めるためにGAMESS[2]からHellmann-Feynman force積分を計算した。

まず、VCCの基底関数依存性を調べるために、汎関数をB3LYPとし、最小基底からquintuple-zeta基底までのVCCを計算した。得られたVCCはCO<sup>+</sup>(CO<sup>+</sup>X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>←COX<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)の光電子スペクトル[3]およびCO<sup>+</sup>(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>), CO(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)の振動・回転スペクトル[4],[5]から得られたVCCと比較した。このときfloating基底による効果についても考察した。さらにVCCの汎関数による依存性について調べるため、基底関数をaug-cc-pV5Zとし、汎関数を変えてVCCを計算した。

VCCは最安定構造のCO分子を参照系として用いることで、差電子密度 $\Delta\rho$ とポテンシャルの基準振動に関する導関数 $v$ の積 $\eta$ を空間積分することで得られる。すなわち振電相互作用密度(VCD)[6]を $\eta$ とすれば、

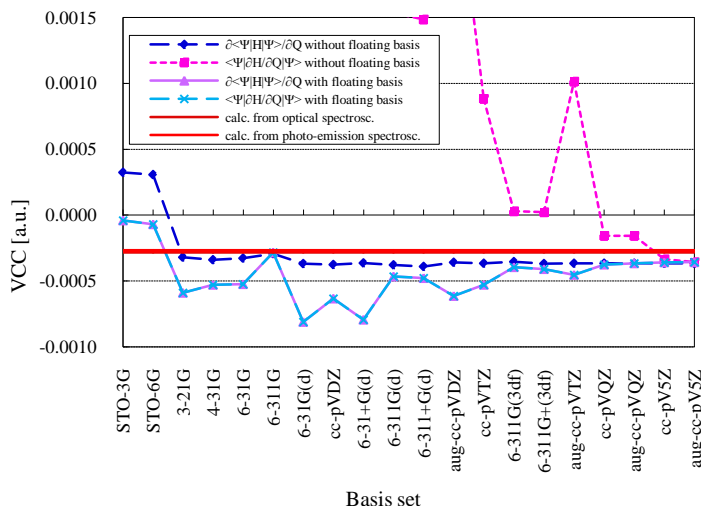


図1. CO<sup>+</sup>におけるVCCの基底関数の依存性。計算方法はB3LYP法。実験値は振動・回転スペクトルおよび光電子スペクトルの測定結果から求めた。

$$V = \int \eta dr^3 = \int v \Delta \rho dr^3 \quad (3)$$

と表され、VCC は空間に分布する密度 $\eta$ の空間積分としてとらえることができる。VCC 計算で得られた相互作用定数は VCD を用いて解析した。

### 【結果】

B3LYP 法を用いて CO<sup>+</sup>における VCC の基底関数依存性を調べた結果は図 1 のようになった。基底関数系のサイズの増大に伴い実験値に近づくことが分かった。実験値から得られた VCC とほぼ等しくなる基底関数は、勾配法では triple-zeta 以上であり、積分法では quadruple-zeta 以上であることが分かった。すなわち quadruple-zeta 以上の基底関数で Hellmann-Feynman の定理が成立するといえる。一方 floating 基底を用いれば、最小基底でも Hellmann-Feynman の定理は成立する。Floating 基底における効果を調べるために、各占有軌道における軌道振電相互作用定数(OVCC)について解析した。

Floating 基底を用いたときと用いなかったときの各占有軌道における OVCC の差をとったのが図 2 である。価電子軌道における OVCC の変化は殆ど見られなかったが、1 $\sigma$ , 2 $\sigma$ における OVCC が大きく変化しており、floating 基底を用いることで内殻の OVCC が変化することが分かった。

さらに aug-cc-pV5Z 基底を用いたときの CO<sup>+</sup>と STO-3G 基底を用いたときの VCD 解析を行った。比較として floating 基底を用いない場合 STO-3G では O 原子上での密度が小さかったが、floating 基底を用いることで基底の中心がずれるため O 原子近傍の差電子密度が大きく変化していることが分かった。原子核上で $v$ は著しく増大しているため、差電子密度の変化により $\eta$ の負の領域が増し、VCC が大きく低減したことがわかった。一方の aug-cc-pV5Z では floating 基底を用いてもほとんど基底の中心が動くことなく、 $\Delta\rho$ に変化は見られなかった。そのため floating 基底を用いても $\eta$ が変化しないことが分かった。

基底関数を aug-cc-pV5Z とし、VCC の汎関数依存性を調べた結果は図 3 のようになった。相関汎関数 LYP と PW91 において大きな差は見られなかった。交換汎関数を変えることにより VCC は変化が見られた。交換汎関数 PW91 は VCC が実験値にあう良好な交換汎関数だった。なかでも PW91LYP は CO および CO<sup>+</sup>構造最適化させたときの全エネルギーが低く、結合長、振動数が実験結果を再現する値となった。さらに垂直イオン化エネルギーも実験値に近い結果を示した。これらのことから PW91LYP はこの系において実験結果を再現する良好な汎関数であることが分かる。

### 参考文献

- [1] J. M. Brown and A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*(Cambridge, 2003).
- [2] M. W. Schmidt *et. al.*, *J. Comput. Chem.***14**, 1347 (1993).
- [3] B. Wannberg, D. Nordfors, K. L. Tan, L. Karlsson and L Mattson, *Journal of Electron Spectrosc.***47**, 14(1988).
- [4] A. L. Floch, *Mol. Phys.***72**, 133(1991).
- [5] M. Bogey, C. Demuynech and J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.***79**, 4704 (1983).
- [6] T. Sato, K. Tokunaga, K. Tanaka, *J. Phys. Chem.***A112**, 758(2008).

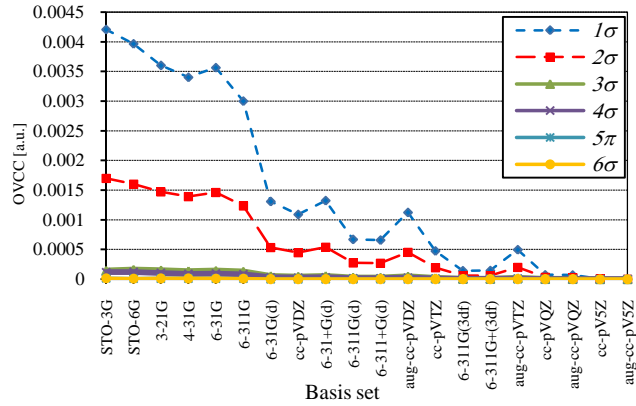


図 2. Floating 基底を用いることによる OVCC の変化。計算方法は B3LYP。

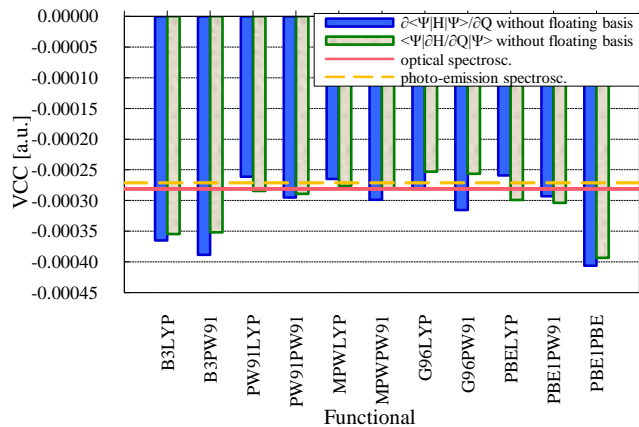


図 3. CO<sup>+</sup>における VCC の汎関数依存性。基底関数は aug-cc-pV5Z。