

分子クラスター研究部門 (流動研究部門)

三好永作 (教授)*)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 高精度のモデル内殻ポテンシャルの開発とその応用
- b) 芳香族分子の多量体カチオンの電子状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 全電子を対象とする *ab initio* 分子軌道法計算では内殻電子をもあらわに考慮して計算を行なうが、しかし、これらの電子は化学的に不活性で普通の化学反応中にはほとんど変化しない。これらの内殻電子の取り扱いを単純化するために有効内殻ポテンシャル(ECP)法があるが、われわれのモデル内殻ポテンシャル(MCP)法もその1つである。すべての元素に対して高精度のモデル内殻ポテンシャル(MCP)を酒井グループ(九州大学)とともに開発している。多くの有効内殻ポテンシャル法では、取り扱う原子価軌道は本来持つべき節を持たず、このことが電子反発積分を大きめに見積るなどの欠点の原因となる。しかし、われわれの方法では、内殻軌道空間に対するシフト演算子を用いることで原子価軌道は節を持つことができる。そのため高次の電子相関エネルギーまでを必要とする励起状態の計算などで高精度の結果を得るものと期待される。最近、MCPを開発したランタニド元素を含む分子についてECP法では表せない励起状態の励起エネルギーをMCPを使用して精度よく計算できることを示した。現在、すべての元素に対してこれまで発表したものより高精度の非相対論的モデル内殻ポテンシャルと相対論的モデル内殻ポテンシャルを開発中である。
- b) ベンゼン 2 量体カチオンの様々な構造に対してCASSCF/MRSDCIのレベルで *ab initio* 分子軌道法計算を行ない、サンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であることを示した。また、ベンゼン 3 量体カチオンにたいして同様の計算を行い、3 量体カチオンにおいてもサンドウィッチずれ構造が最も安定な構造であること、さらに、そのずれ構造における励起スペクトルが実験のスペクトルをよく説明することを示した。ベンゼン 3 量体カチオンについては、実験から提唱されているモデル(ベンゼン 2 量体カチオン + ベンゼン)はエネルギー的に不安定であることを示した。また、フェノール 2 量体カチオンについての実験では発見されていないプロトン供与フェノールのOH伸縮振動の基準振動を調べるためにフェノール 2 量体カチオンのいくつかの安定構造の電子状態に対する *ab initio* 分子軌道法計算を行なった。計算で得られたOH伸縮振動の基準振動は実験の範囲外にあり中性のフェノールモノマーのOH伸縮振動から大きなレッドシフトしていることが明らかとなった。

B-1) 学術論文

H. HONDA, T. NORO and E. MIYOSHI, "Ab initio Molecular Orbital Study of $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$)," *Theor. Chem. Acc.* **104**, 140 (2000).

K. TAKESHITA, N. SHIDA and E. MIYOSHI, "A Theoretical Study on the Ionization of CO_2 and CS_2 with Analysis of Vibrational Structure of the Photoelectron Spectra," *J. Chem. Phys.* **112**, 10838 (2000).

Y. OSANAI, T. NORO and E. MIYOSHI, “Configuration Interaction Study of the Differential Correlation Energies in Ca^+ , Ca and Ca^- ,” *Phys. Rev. A* **62**, 052518-10 (2000).

E. MIYOSHI and T. K. GHOSH, “*Ab initio* CASSCF and MRSDCI Calculations of the $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ Radical,” *Chem. Phys. Lett.* **323**, 434 (2000).

T. K. GHOSH and E. MIYOSHI, “Molecular Orbital Study on OH Stretching Frequency of Phenol Dimer and its Cation,” *Theor. Chem. Acc.* **105**, 31 (2000).

C) 研究活動の課題と展望

基本的な課題は、モデル内殻ポテンシャルの開発とその応用であり、A-3(研究活動の概略と主な成果)で示したように各研究テーマa) b)に対する今後の研究計画を精力的に進める。a)については、すべての元素に対して非相対論的モデル内殻ポテンシャルと相対論的モデル内殻ポテンシャルをスピン軌道相互作用の取り扱いを含めていくつかのレベルで作成するとともに、相対論的原子価軌道に対して電子相関を記述する軌道を開発して、それらの有用性を示していく。これら以外の応用研究として、表面電子状態や固体中の不純物準位に対する理論研究にも取り組んでいく予定である。

* 2000年4月1日九州大学総合理工学研究院教授