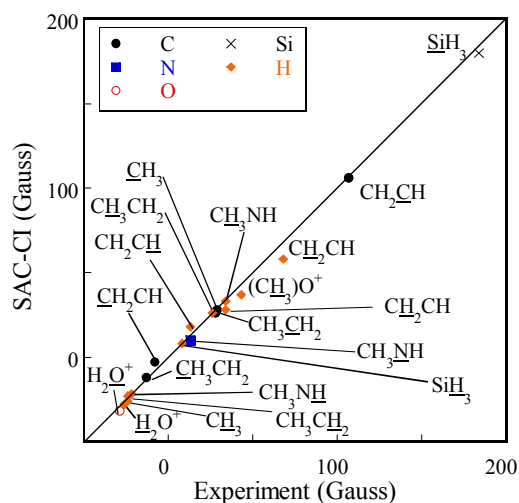


SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論である。理論の精度と有用性が、現在までの多くの研究により示されている。SAC-CI プログラムは、Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能な状況になっている。今回我々は、SAC/SAC-CI 法をラジカル種の超微細結合定数の計算、及びモリブデン、タングステン錯体のスペクトルの計算に応用した。

【超微細結合定数】超微細結合定数の等方成分 (isotropic hyperfine splitting constant) は、原子核スピンと核上の電子スピン密度との磁氣的相互作用の強さを表す。SAC-CI 法は、ラジカル種のスピン密度を精度良く求めることが可能であり、超微細結合定数の理論としても有用である。今回は、電子-核カスプを効率良く記述するために、Slater type orbital(STO)を基底関数として用い、相対論的效果を考慮した SAC-CI 法により、幾つかの有機ラジカルや、第 2 周期化合物の等方的超微細結合定数の計算を行った。

右図に SAC-CI による計算結果と実験値との相関を示す。理論と実験の平均絶対偏差(mean absolute deviation)は、2.8(Gauss)であり、SAC-CI 法は、実験値を非常に良く再現した。



【金属錯体のスペクトル】第 6 族重元素モリブデン、タングステンのカルボニル錯体には、豊富な光化学が知られており、多くの実験が報告されている。光化学反応のメカニズムの解明や、光物性の予測、応用のためには、励起状態の正確な帰属が不可欠である。本研究では、相対論效果を考慮した SAC-CI 法により、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$  化合物の光励起スペクトル及びイオン化スペクトルの帰属を行った。

光励起スペクトルに関しては、SAC-CI 法により、Rydberg 励起、valence 励起状態共にスペクトルの正確な帰属がなされた。SAC-CI 法及び実験のイオン化スペクトル(UV-photoelectron)を下図に示す。実験値と SAC-CI との差は、0.5 (eV)以下であった。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$  と  $\text{W}(\text{CO})_6$  では、15~16(eV)のピークショルダー部分の構造に違いが見られるが、この部分には、金属の s 軌道が関与しており、スペクトルの形状の違いにタングステンの相対論效果が寄与していることが分かった。

