

10 族金属モノカルボニル(NiCO,PdCO,PtCO)に関する理論的研究

(北大院理) ○武次ゆり子、野呂武司、武次徹也

【序】10 族金属モノカルボニル化合物 MCO(M=Ni, Pd, Pt)は様々な触媒反応に関わる重要な化合物であるが、これまでに充分精密な理論計算が行われているとは言い難い。本研究では、相対論効果と電子相関を適切に考慮した全電子精密計算により MCO(M=Ni, Pd, Pt)のポテンシャル曲面の作成、構造決定及び振動解析を行い、実験値との比較を行った。我々はこれまで、*ab initio* 計算による平衡結合長及び振動数が回転スペクトルから得られたデータと良い一致を示すものの **Matrix-Isolation** により測定された振動数は再現できないこと、そこから推論して、希ガスマトリックス法により測定された実験値は希ガス化合物に帰属される可能性のあることを指摘してきた[1, 2, 3]。この可能性を精密計算により理論的に検討するために、Ng-MCO(M=Ni, Pd, Pt ;Ng=Noble gas)についても同様に計算を行った。

【計算方法】NiCO, PdCO, PtCO に対し、CCSD(T)レベルで構造最適化及び振動解析を行った。NiCO に対しては、MR-SDCI(+Q)法による計算も行った。相対論効果は 3 次の Douglas-Kroll 法により考慮した。Pd 及び Pt 原子の基底関数には、3 次の Douglas-Kroll 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関関数を加えた基底系を用い、その他の原子については、関谷らの segmented quadruple zeta + polarization (以下 seg-qzp) を用いた。さらに、NiCO, PdCO, PtCO に対して平衡構造近傍の 3 次元ポテンシャル曲面を作成し、変分計算によって非調和効果を考慮した振動回転準位を求めた。電子状態計算は MOLPRO を用いて行い、振動回転準位は RVIB3 を用いて求めた。また NiCO, Ng-NiCO について DFT 法(B3LYP/seg-qzp)による構造最適化、基準振動解析を行い、VSCF/cc-VSCF 法を適用して基本振動数を求めた。これらの計算には GAMESS を用いた。

【結果と考察】Table 1 に平衡結合長の実験値と計算値を示す。NiCO の CCSD(T), MR-SDCI (+Q)による結果は、回転スペクトルより求められた結合長をよく再現している。同様に DFT 計算からも高精度 *ab initio* 計算に遜色ない結合長が得られている。PdCO は非相対論・相対論双方の計算を行ったが、算出された結合長をみると相対論計算が必須であることが分かる。相対論効果を考慮することにより、PdCO, PtCO についても実験値との良い一致が得られた。Table 2 に NiCO および Ar-NiCO の調和振動数、基本振動数を示す。CCSD(T)による NiCO の ω_2 は 375 cm^{-1} 付近であり、基本振動数は更に低波数域にくるので、Ar-matrix 中で測られた NiCO の $\omega_2(409\text{ cm}^{-1})$ より 10%ほど小さめに出ている。DFT 計算による振動数は CCSD(T)に近い結果を与えている。DFT による NiCO と ArNiCO の振動数を比較すると、変角振動数が 362 cm^{-1} から 403 cm^{-1} へとシフトし、Ar-matrix 中の実験値に非常に近づくことがわかる。この結果は、実験で測定している振動数が Ar-NiCO に帰属される可能性を示唆している。PdCO, PtCO およびそれらの希ガス化合物に関する振動解析については当日発表する。

Table 1. Geometrical parameters (in Å) for NiCO, PdCO and PtCO.

molecule		$r(\text{M-C})$	$r(\text{C-O})$	method	Reference
NiCO	$r_m^{(2)}$	1.669	1.152	Experimental(mmW)	[4]
	r_e	1.669	1.150	MR-SDCI/seg-qzp	
	r_e	1.674	1.154	MR-SDCI+Q/seg-qzp	
	r_e	1.662	1.157	CCSD(T)/seg-qzp	
	r_e	1.675	1.148	B3LYP/seg-qzp	
	r_e	1.665	1.163	MPWPW91/seg-qzp	
PdCO	$r_m^{(2)}$	1.841	1.136	Experimental(FTMW)	[5]
	r_e	1.968	1.141	CCSD(T)/seg-qzp	
	r_e	1.837	1.144	CCSD(T)/rel-tokyo-sapporo	
PtCO	$r_m^{(2)}$	1.760	1.146	Experimental(FTMW)	[6]
	r_e	1.757	1.150	CCSD(T)/rel-tokyo-sapporo	

Table 2. Frequencies (in cm^{-1}) for NiCO, Ne-NiCO and Ar-NiCO calculated at the CCSD(T) and DFT(MPWPW91, B3LYP) level. Experimental fundamentals for NiCO by mmW [1], matrix isolation method (Neon[4], Argon[5]) are also given.

Molecule	Method		ω_1	ω_3	ω_2	
NiCO	CCSD(T)/seg-qzp	Harmonic	2034	618	375	
	B3LYP/seg-tzp	Harmonic	2090	600	362	
	B3LYP/seg-tzp	Fundamental	2060	584	355	
ArNiCO	B3LYP/seg-tzp	Harmonic	2088	583	403	
	B3LYP/seg-tzp	Fundamental	2052	571	403	
mmW		Harmonic	—	604	—	[4]
Matrix-IR	Ar	Fundamental	1995	593	409	[7]

【参考文献】

- [1] Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem Phys Lett*, **385**, 85(2004).
[2] Y. Ono, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6035(2004).
[3] Y. Ono, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5464 (2004).
[4] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Am. Chem.Soc.*, **126**, 1028 (2004).
[5] N. R. Walker, J. K-H. Hui, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5803(2002).
[6] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9659 (2001).
[7] H. A. Joly, L. Manceron, *Chem. Phys.*, **226**, 61 (1998).