

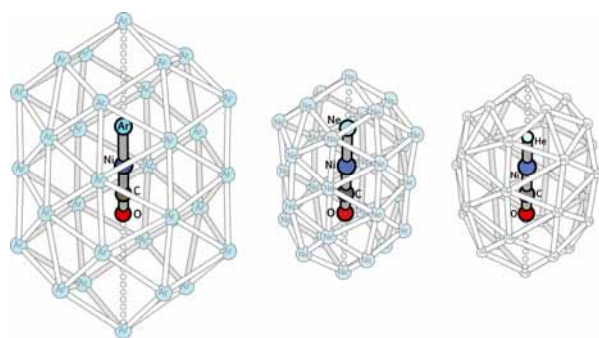
【序】 希ガスは完全閉殻電子配置を持ち、他の原子や化合物の電子状態には影響を及ぼさない不活性元素としてマトリックス単離法など不安定分子種の分光測定に利用されているが、最近これまで化学的に結合しないと考えられてきた軽希ガスにおいても、化合物を生成する可能性が指摘され、理論・実験の両面から化合物を探索する研究が広がっている。これまでの我々の理論的研究により、NiCO 分子は van der Waals 力よりはるかに強いオーダーの力で希ガスと結合して錯体を形成することが予測されている。本研究では、理論計算結果と 2006 年に発表された NiCO に関する新たな実験値と比較しながら Ng-NiCO (Ng = Ar, Ne)形成の可能性について議論し、更に希ガスと第一遷移金属モノカルボニルの化合物 Ng-MCO(M=Sc-Cu)分子形成の可能性について議論する。

【計算方法】 NiCO、Ng-NiCO (Ng = Ar, Ne, He)に対して ab initio 法である CCSD(T)ならびに DFT 法を適用し、構造、振動数、結合エネルギーを調べた。振動数は調和振動数及び cc-VSCF 計算によりポテンシャル曲面の非調和性を考慮した基本振動数を計算した。結合エネルギーの見積もりでは基底関数重合せ誤差に対する補正を行った。また Ng-MCO(Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe; M=Sc-Cu)化合物について DFT 法を用いて構造、振動数、結合エネルギーを調べた。電荷分布は NBO により解析し、結合前後の差電子密度も求めた。基底関数は quadruple-zeta+分極関数を用い、プログラムは MOLPRO、GAUSSIAN03、GAMESS を用いた。

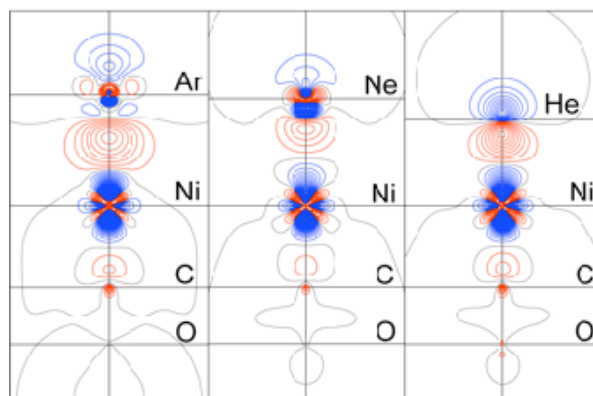
【結果と考察】 CCSD(T)計算レベルにおける NiCO の平衡結合長は  $r(\text{Ni-C})=1.662 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-O})=1.157 \text{ \AA}$  であり、実測値  $r(\text{Ni-C})=1.669 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-O})=1.152 \text{ \AA}$  と非常に近い。また Ng-NiCO 分子において Ng は通常の van der Waals 力以上のエネルギー ( $E_{(\text{Ar-NiCO})}=7.7 \text{ kcal/mol}$ ,  $E_{(\text{Ne-NiCO})}=2.2 \text{ kcal/mol}$ ) で結合しており、 $r(\text{Ng-Ni})$ も Ar-NiCO では  $1.675 \text{ \AA}$ 、Ne-NiCO では  $1.666 \text{ \AA}$  と van der Waals 半径から予想される距離よりはるかに短い。算出された振動数を実測値と比較すると、伸縮振動である  $\nu(\text{CO})$ 及び $\nu(\text{Ni-C})$ には大きな差異は見られなかった。 $\nu(\text{NiCO})$ の値はマトリックス単離法では  $409.1 \text{ cm}^{-1}$  (Ar),  $398.9 \text{ cm}^{-1}$  (Ne) [1]であり、気相中の  $363 \text{ cm}^{-1}$  (mmW 法) [2]に比べて  $46 \text{ cm}^{-1}$ ,  $36 \text{ cm}^{-1}$  のシフトが見られる。一方計算値をみると、NiCO の振動数に比べて Ar-NiCO、Ne-NiCO では  $\nu(\text{NiCO})$ の値がそれぞれ  $48, 36 \text{ cm}^{-1}$  増加する[3]。これは前述のシフトの大きさと良く一致しており、希ガスマトリックス中で測定された NiCO の分光定数が Ng-NiCO

に帰属することを示唆している。また非調和効果の影響をみるために基本振動数の計算を行った。DFT法 (PW91PW91/TZP) を適用し、全自由度を考慮したポテンシャル曲面を作成し、振動 Schrödinger 方程式を cc-VSCF 法で解くことにより基本振動数を求めた。変角振動数において非調和効果は小さく  $1\sim 5\text{ cm}^{-1}$  であった。また周囲の希ガス原子の影響を考慮するため、希ガスの結晶データから 33 個の希ガスからなるクラスターを作成し、内側の 2 個の希ガス原子を NiCO と入れ替え、DFT法 (MPWPW91/TZP) により構造最適化計算を行った。その結果、Ar、Ne、He いずれの希ガスにおいても Ni 側の一つの希ガス原子のみが Ni に結合することが示された。得られた構造を Fig. 1 に示す。

また、Ng-NiCO 錯体における結合エネルギーを比較したところ、 $\text{Ar} > \text{He} > \text{Ne}$  の順となっており、Ne と He で結合の強さの順番が入れ替わる。その理由は、Ne, Ar には電子が満たされた p 軌道があるため NiC の  $\pi$  性の分子軌道との反発が生じるが、He には p 軌道がないのでその反発がないことから説明できる。Fig. 2 に Ng + NiCO と Ng-NiCO との差電子密度を示す。NiCO, CoCO, FeCO 等の後周期遷移金属カルボニル化合物は希ガスと錯体を形成するが、いずれの化合物においても He, Ne の結合の強さの順番が入れ替わる。一方、ScCO, TiCO, VCO 等の前周期遷移金属カルボニル化合物と希ガスとの相互作用は Van der Waals 力程度に弱く、相互作用の大きさも通常の  $\text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$  の順となる。詳細なデータは当日発表する。



**Fig. 1.** Optimized structures for  $\text{Ng}_{31}\text{-NiCO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Ne}, \text{He}$ ).



**Fig. 2.** Contour map of electron density difference for  $\text{Ng} + \text{NiCO}$  and  $\text{Ng-NiCO}$  at the CCSD level.

## 【参考文献】

- [1] B. Tremblay and L. Manceron, *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 464 (2006).
- [2] E. Yamazaki, T. Okabayashi, and M. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1028 (2004).
- [3] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1018 (2008).