

FeCO の Low-spin/high-spin 状態と動的電子相関

(産総研¹, お茶大理², Wuppertal 大学³) ○平野 恒夫^{1,2}, 長嶋 雲兵¹, Per Jensen³

FeCO は、かつて Fe を含む星間分子候補として注目されて研究の始まった分子であるが、理論計算では基底電子状態である low-spin の $^3\Sigma^-$ が、励起状態である筈の high-spin 状態 $^5\Sigma^-$ より高く計算されてしまうことで知られている分子であり、基底関数の作成や計算方法の妥当性に関するベンチマーク分子として位置づけられてきた。^{a,b} 我々は、第一遷移金属を含む、主としてイオン性の分子、FeNC,^c FeCN,^d CoCN,^{e,f} NiCN^{g,h} について、分光精度を目指した計算を行ってきた。FeCO は、 $d\pi-p\pi$ 相互作用で安定化された共有結合性の強い分子であり、これらのイオン性の強い分子とは異なる計算方法の開発が必要となるという観点からも興味のある分子である。我々は、この分子に関して、既に2度に涉って報告^{ij} をしているが、今回は計算精度をあげた3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を求めたのでその報告をするとともに、CoH,^k CoCN,^e NiCN,^g の *ab initio* 計算で見出した「Low-spin/high-spin 状態と動的電子相関」に関する一般的な傾向についても敷衍的に考察する。

計算は、Fe に由来する「擬縮退」を考慮に入れるために、Fe (3F) の MCSCF 自然軌道(NO)と CO ($^1\Sigma^+$)の MCSCF NO を merge して FeCO の初期 CASSCF NO とし、no-core, full valence の CASSCF を行った後、full-valence の MR-SDCI+Q (Davidson の補正) 計算を行い、Cowan-Griffin の方法で相対論的エネルギーを補正した(+ E_{rel})。MR-SDCIでは、CPUコストの関係で13 σ は active space から外したが、active space から生成する各 CSF からの1, 2電子励起を考慮することによって 8 σ , 9 σ , 10 σ からの core-valence 動的電子相関を取りこんだ。この 8 σ , 9 σ , 10 σ からの動的電子相関は、計算値の精度を分光精度に近づけるために極めて重要であることが分かった。基底関数としては、Fe, C, O に対して Roos の ANO を用いた。計算は C_{2v} 対称を仮定して、MOLPRO 2002.6 で行った。

表1に示すように、 $^3\Sigma^-$ に関して平衡構造と励起エネルギーの両者ともよく実験値を再現していることが分かる。 $^5\Sigma^-$ に関する実験値の報告はないが、ほぼ同精度で予測出来ているものと考える。

3次元 PES から求めた分

Table 1 Equilibrium structures of the $X^3\Sigma^-$, $^5\Sigma^-$ states of FeCO and excitation energy

	Methods	$\Delta E (^5\Sigma^- - ^3\Sigma^-)$		
		$r_{FeC} / \text{\AA}$	$r_{CO} / \text{\AA}$	/kcal mol ⁻¹
$^3\Sigma^-$				
Present	MR-ACPF / ANO	1.742	1.157	0.59
	MR-ACPF+E_{rel} / ANO	1.729	1.159	0.97
	MR-SDCI+Q / ANO	1.735	1.158	0.93
	MR-SDCI+Q+E_{rel} / ANO	1.722	1.160	1.21
	Noro, <i>et al.</i> ¹⁾	MR-SDCI+Q / CGTF	1.797	1.147
Ricca, <i>et al.</i> ²⁾	CCSD(T) / cc-pV5Z	1.746	1.158	-0.42
Adamo and Lelj ³⁾	B3LYP / DZ	1.757	1.151	5.5
Exp.				
Vallalta & Leopold ⁴⁾		1.727	1.159	3.25
$^5\Sigma^-$				
Present	MR-ACPF / ANO	1.868	1.151	
	MR-ACPF+E_{rel} / ANO	1.855	1.153	
	MR-SDCI+Q / ANO	1.857	1.151	
	MR-SDCI+Q+E_{rel} / ANO	1.844	1.153	
	Noro, <i>et al.</i> ¹⁾	MR-SDCI+Q / CGTF	1.879	1.150
Ricca, <i>et al.</i> ²⁾	CCSD(T) / cc-pV5Z	1.860	1.149	
Adamo and Lelj ³⁾	B3LYP / DZ	1.900	1.146	

1) T. Noro *et al.*, 2000 2) Ricca & Bauschlicher, 2001 3) Adamo & Lelj, 1995

4) Vallalta & Leopold, 1993

子定数を表 2 に示す。 $^3\Sigma$ に関する B_0 の予測値は実験値を誤差 0.24% で再現しており、非調和振動数 ν_1 は実験値^l $1950 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に対して 1954 cm^{-1} と計算されるなどよい一致を示している。また、表 2 からは、 $^5\Sigma$ に関して、 $2\nu_2$ と ν_3 との間の強い Fermi resonance があることが予想される。

3 次元 PES を基にして、MORBID による回転振動波動関数の期待値として求めた $r_0(\text{Fe-C})$ と $r_0(\text{C-O})$ の値は、それぞれ、 $^3\Sigma$ に対して $1.724, 1.164 \text{ \AA}$ 、 $^5\Sigma$ に対して $1.845, 1.157 \text{ \AA}$ であった。また、 $^3\Sigma$ における分子軸への投影長の平均値は Fe-C 結合で 1.721 \AA 、C-O 結合で 1.157 \AA と計算され、それぞれの実験値^l $1.727, 1.159 \text{ \AA}$ とよく一致している。

Low-spin ($^3\Sigma$) 状態と high-spin 状態 ($^5\Sigma$) の違いは、 $3d_0$ と $4s$ の hybrid として生成する 2 つの軌道 (結合性および反結合性軌道の組) における 2 個の電子の分配の仕方が違うためであり、low-spin 状態では結合性 hybrid 軌道に 2 個の電子が入るので、結合性および反結合性 hybrid 軌道に 1 個ずつ分かれて電子が入る high-spin 状態よりも動的電子相関が強く、従ってより大きな分極が起こるはずである。実際、表 2 に示す双極子能率の値も、また Fe の Mulliken 電荷の値 ($^3\Sigma$ で 0.432、 $^5\Sigma$ で 0.395) も、この考えを支持している。このため、low-spin の $^3\Sigma$ では high-spin の $^5\Sigma$ よりも、Fe-C 結合は強くなるので、結合距離はより短く、Fe-C 伸縮振動数 ω_3 はより高くなっている (表 2)。分極で Fe から移った電荷は C-O の反結合性の π 軌道に入るの、逆に C-O 結合は $^3\Sigma$ の方がより弱くなる筈で、実際、表 2 での C-O 結合距離はより長く、C-O 伸縮振動数 ω_1 はより低くなっている。これらの傾向は、田中らの FeH,^m および我々の CoH,^k CoCN,^e NiCN^g において指摘されている傾向と一致する。

Table 2 Molecular Constants for $X^3\Sigma^-$ and $^5\Sigma^-$ FeCO, Derived from the PES at the Level of the MR-SDCI+Q+ E_{rel} / [Roos ANO (Fe, C, O)] method^a

	$X^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$
$r_e(\text{Fe-C}) / \text{\AA}$	1.7220	1.8435
$r_e(\text{C-O}) / \text{\AA}$	1.1599	1.1532
$a_e(\text{Fe-C-O}) / \text{deg}$	180.0	180.0
B_e / MHz	4382.5	4012.7
B_0 / MHz	4374.2	4012.4
D_J / kHz	1.11	1.11
E_e / Eh	-1384.6730172	-1384.6711414
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.000750	0.000652
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.000396	-0.000639
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.000593	0.000643
$\omega_1 / \text{cm}^{-1}$	1972	2027
$\omega_2 / \text{cm}^{-1}$	374	258
$\omega_3 / \text{cm}^{-1}$	566	495
$\omega_e x_e(11) / \text{cm}^{-1}$	-9.69	-13.49
$\omega_e x_e(22) / \text{cm}^{-1}$	1.54	17.88
$\omega_e x_e(33) / \text{cm}^{-1}$	-6.56	-2.41
$\omega_e x_e(12) / \text{cm}^{-1}$	-5.29	-6.33
$\omega_e x_e(13) / \text{cm}^{-1}$	13.92	-4.45
$\omega_e x_e(23) / \text{cm}^{-1}$	-6.99	-64.20
g_{22} / cm^{-1}	-0.85	-16.16
ν_1 / cm^{-1}	1954	1992
ν_2 / cm^{-1}	372	261
ν_3 / cm^{-1}	552	424?
Zero-Point E / cm^{-1}	1637.2	1496.9
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	-0.97	-0.97
$\zeta_{23} / \text{cm}^{-1}$	-0.25	-0.23
Λ -doubling / cm^{-1}	0.000152	0.000159
μ / D	-3.20	-0.29

^a ω_j : harmonic frequency; ν_i : anharmonic frequencies;

$\omega_e x_e$ and g_{22} : anharmonicity constants; α_i : rotation-vibration

interaction constants; ζ_{ij} : Coriolis coupling constants;

μ : dipole moment (as an electric field derivative).

^a A. Ricca and C. W. Bauschlicher, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 314, (2001).

^b T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, and H. Matsuyama, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 146, (2000).

^c T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, V. Špirko, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **236**, 234 (2006). FeCN

^d T. Hirano, M. Amano, Y. Mitsui, S.S. Itono, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 267 (2007). FeCN

^e T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **127**, 014303 (2007). CoCN 2D

^f T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *Mol. Phys.*, **105**, 599 (2007). CoCN 3D

^g T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, P. Jensen, *Chem. Phys.*, **346**, 13 (2008). NiCN 2D

^h T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33, (2008). NiCN 3D

ⁱ M. Amano, S.S. Itono, T. Hirano *et al.*, 57th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, RF11, 2002.

^j 平野 恒夫, 天野 倫子, 糸野 幸子, 長嶋 雲兵, 関谷 雅弘, 田中 皓, 分子構造討論会 2002, 4C01 (2002).

^k M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144307 (2007).

^l P.W. Villalta and D. G. Leopold, *J. Chem. Phys.* **98**, 7730, (1993).

^m K. Tanaka, K. Sakaguchi, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).