

## 計算分子分光学:未知星間分子候補 FeOH の電子構造と振動回転スペクトル

お茶大理<sup>1</sup>, 産総研・計算科学部門<sup>2</sup>, NRC(カナダ)<sup>3</sup>, Wuppertal 大学(ドイツ)<sup>4</sup>

平野 恒夫<sup>1,2</sup>, 〇長嶋 雲兵<sup>2</sup>, Philip R. Bunker<sup>3</sup>, Per Jensen<sup>4</sup>

FeOH は、FeCO、FeCN/FeNC などと共に Fe を含む星間分子候補として注目されているものの、未だに分光学実験に関する報告が無い未知分子である。そこで、分光学実験に資することを願って、分光学精度の *ab initio* 計算を行って電子構造を解明し、振動回転スペクトルのシミュレーションを行う必要があると考えた。FeOH の Fe は後述のように、Fe<sup>+</sup>として配位子 OH<sup>-</sup>とイオン結合で結ばれている分子なので、Fe<sup>+</sup>における縮退が FeOH になっても幾分か残っており、擬縮退を考慮しつつ *symmetry adapted* な計算を行うように配慮して、3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)、双極子能率、遷移双極子能率関数を求め、振動回転の Schrödinger 方程式を解いて振動回転スペクトルのシミュレーションを行った。

計算には、MOLPRO 2006.1 を使い、基底関数として Fe には Roos ANO、O と H には aug-cc-pVQZ を用いた。3次元 PES は C<sub>v</sub> 対称の下で 5 状態 (A' 3 状態、A'' 2 状態) 平均の CASSCF を行い、その自然軌道(NO)に基づいて MR-SDCI+Q (Davidson の補正) 計算を行った後、Cowan-Griffin の方法で相対論的エネルギー ( $E_{rel}$ ) を補正して求めた。

FeOH の基底状態  $\tilde{X}$  の平衡構造は bent 型の  ${}^6A'$  で、 $r_e(\text{Fe-O}) = 1.806 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{O-H}) = 0.952 \text{ \AA}$ 、 $\angle_e(\text{Fe-O-H}) = 134.2^\circ$ 、spin-軌道相互作用定数  $A_{SO} = -85 \text{ cm}^{-1}$ 、電場微分として求めた双極子能率は 1.37 D (期待値は 1.43 D) である。Fe-O 間のイオン結合性から期待されるように、変角振動ポテンシャルは shallow で大振幅変角振動を示すが、直線構造のところに零点振動  $194 \text{ cm}^{-1}$  よりやや高い  $273 \text{ cm}^{-1}$  のバリアーを持つので  $\tilde{X}$  状態も  $\tilde{A}$  状態も “quasi-linear” であり、 $\tilde{X}$  状態は全域に涉って第 1 励起状態 (Renner 効果の片棒)  $\tilde{A} {}^6A''$  とほぼ縮退している (図 1 (a))。

この FeOH の基底状態の平衡構造に関しては、Cao<sup>a</sup> は、ほぼ同じレベルの MR-ACPF\_DK2 による計算によって直線構造の  ${}^6\Delta$  であると主張しているが、これは、非相対論のもとで最適化した基底関数を Douglas-Kroll (DK) 相対論ハミルトニアンで使用しているための artifact である。図 1(b) に示すように、DK を使うなら DK で最適化した基底関数を使うべきであって、そうすれば、我々の結論と同じく bent 型の  ${}^6A'$  平衡構造になる。

FeOH の  $\tilde{X}$  状態も  $\tilde{A}$  状態も、ほぼ 1 配置で記述できる (しかし、*symmetry-broken* の解にならないように、少なくとも 2 配置の計算を行う必要がある)。この主配置の 10a' の NO は占有数 2 の  $\sigma_{OH}$

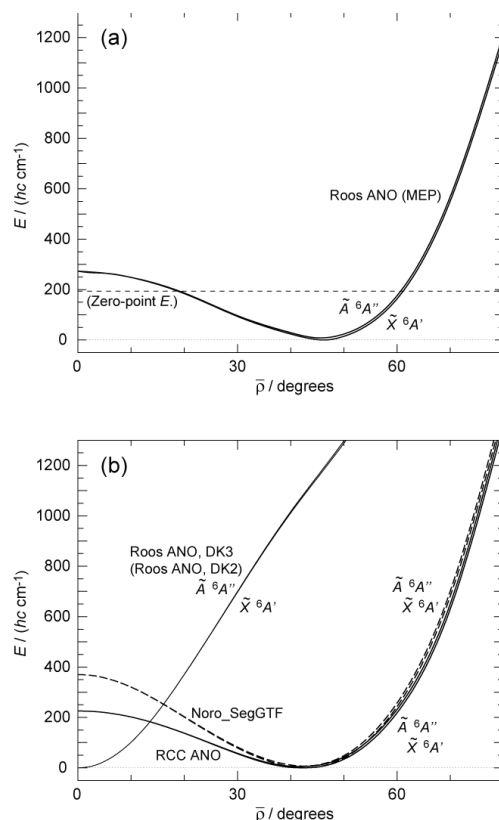


図 1 MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub> レベルでの変角 PES

軌道なので、OH 結合は共有結合である。Feの関与するNOをみると、 $3d^64s^1$ の電子構造をとっていて、Feの Mulliken 電荷は +0.83 であることと合わせると、FeOH の Fe は  $a^6D$  の  $Fe^+$  に由来していることが分かる。また、valence の NO には、Fe-O の共有結合性に寄与する NO は見当らないので、 $Fe^+$  と OH はイオン結合で結ばれていると結論できる。

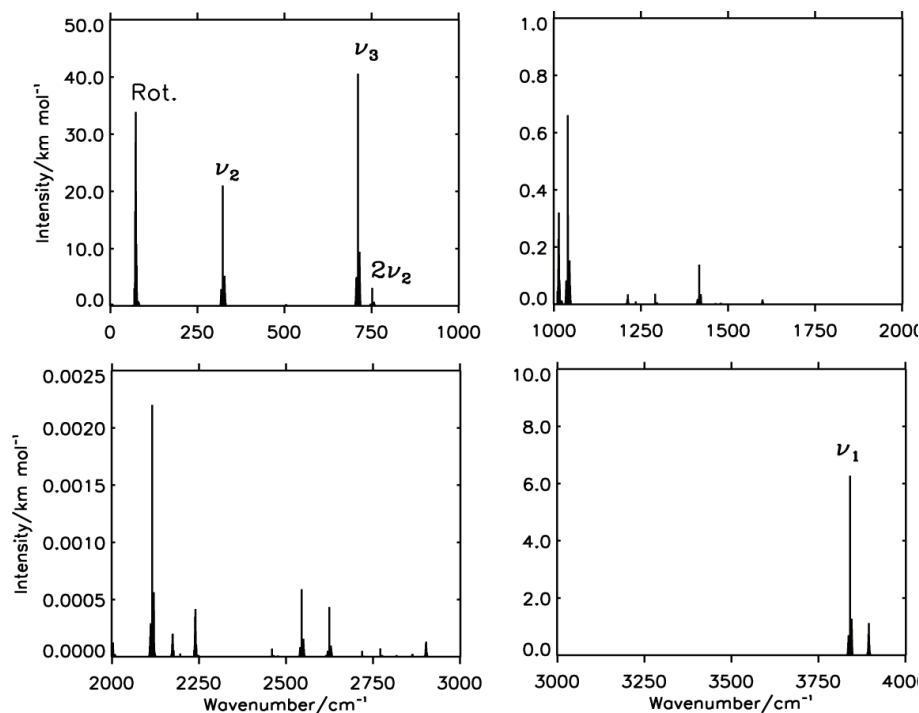


図2 Predicted spectra of the  ${}^6A'$  ( ${}^6\Delta$ ) FeOH Renner-degenerate states (at 10 K).

得られた3次元の PES、双極子能率、遷移双極子能率関数を用いてプログラム RENNER によって予測した、 $J \leq 21/2$ ,  $T = 10$  K のスペクトルを図2に示す。

FeOH における Renner 分裂は極めて小さいので、 $\tilde{X}$  状態と  $\tilde{A}$  状態との平均 PES に対して、MORBID プログラムにより振動回転の Schrödinger 方程式を解いて、その波動関数の期待値として振動回転を取り込んだ場合の分子構造を求めた。こうして求めた  $r_0$  構造は、 $\langle r(Fe-O) \rangle_0 = 1.806$  Å、 $\langle r(O-H) \rangle_0 = 0.952$  Å、 $\langle \angle(Fe-O-H) \rangle_0 = 134.2^\circ$  となり、平衡構造に極めて近い。この  $\langle r(O-H) \rangle_0$  の値は、典型的な共有結合性の  $H_2O$  分子の結合距離とほぼ一致する。また、この分子の  $a$ -軸に投影した、Fe-O および O-H の  $r_0$  結合距離は、それぞれ、1.805 Å、0.732 Å となる。これは、H が Fe や O に較べて極めて軽いため、変角振動モードでは、Fe-O 結合は常に分子の  $a$  軸と「ほぼ一致」していて、O-H 結合はその重心 (O の位置に極めて近い) を中心に変角振動しているためである。従って、従来、しばしば実験サイドで行われていきた類の quasi-linear の取り扱いでは、とてつもなく短い O-H 結合距離 (0.73 Å) になってしまう。このことは、大振幅変角振動を示すイオン性の  $FeNC^b$ 、 $FeCN^c$ 、 $CoCN^d$ 、 $NiCN^e$ 、 $BrCN^{+f}$  の研究で繰り返し指摘したことである。

FeOH は、変角ポテンシャルが shallow であっても、直線構造の場所に零点振動よりやや高い barrier を有するので quasi-linear な分子である。大事なことは、quasi-linear と名がついていても、振動回転を考慮した平均構造は bent 型であって、その平衡構造 (ポテンシャル極小) の近傍に最大存在確率を持っている、ということである。同じ大振幅変角振動を示す linear な分子 (平衡構造が直線型) である  $FeNC$ 、 $CoCN$ 、 $NiCN$ 、 $BrCN^+$  などでは、やはり bent 型になるが、直線に近い所、つまり結合角で 170 度位の所に最大存在確率を持つのと対照的である。Linear な分子と、quasi-linear な分子は、異なる挙動をするということである。

<sup>a</sup> Cao, Chem. Phys., **311**, 203 (2005). <sup>b</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, V. Špirko, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **236**, 234 (2006). <sup>c</sup> T. Hirano, M. Amano, Y. Mitsui, S.S. Itono, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 267 (2007). <sup>d</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *Mol. Phys.*, **105**, 599 (2007). <sup>e</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33, (2008). <sup>f</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, Y. Nakashima, K. Tanaka, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 202 (2007).