

FeCO の Low-spin/high-spin 状態の電子状態と振動構造

(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} 基底状態 (low-spin) の $^3\Sigma^-$ FeCO は、 σ donation/ π back-donation で知られている興味のある分子である。^b 我々は、この分子に関して、既に 3 度に涉って報告^{c,e} をしている。3 次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) から求めた分子定数は前回 (2008 年) の本討論会で報告している。^e

今回の計算方法 MR-SDCI+Q_DK3 は、基底関数と相対論効果の取り込み方が異なるだけで、前回^e と同じである。まず 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) 計算を行った。相対論効果は DK3 ハミルトニアンを用いて取り込んだ。CPU コストの関係で 13σ 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 8σ , 9σ , 10σ からの core-valence 動的電子相関を取りこんだ。基底関数としては、Fe、C、O に対して Roos の 5ZP ANO-RCC を用いた。計算は MOLPRO 2010.1 で行った。

$^3\Sigma^-$ の平衡構造は、 $r_e(\text{Fe-C}) = 1.7247 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1587 \text{ \AA}$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O}) = 180^\circ$ 、 $^5\Sigma^-$ の平衡構造は、 $r_e(\text{Fe-C}) = 1.8429 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1521 \text{ \AA}$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O}) = 180^\circ$ 、励起エネルギー ($^5\Sigma^- \leftarrow ^3\Sigma^-$) = 1.29 kcal/mol (実験値 3.25 kcal/mol ^f) と計算され、前回同様に $^3\Sigma^-$ の構造はよく実験値^g を再現している。 $^5\Sigma^-$ 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られる。

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 $r_0(\text{Fe-C})$ 、 $r_0(\text{C-O})$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O})_0$ の値は、それぞれ、 $^3\Sigma^-$ に対して 1.7268 、 1.1624 \AA 、 173° 、 $^5\Sigma^-$ に対して 1.8447 、 1.1562 \AA 、 171° 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 1.724 \AA 、C-O 結合で 1.155 \AA と計算され、それぞれの実験値^g 1.727 、 1.159 \AA とよく一致している。また、3 次元 PES から求めた $^3\Sigma^-$ に関する B_0 の予測値は実験値^g を誤差 0.4% で再現している。

Low-spin ($^3\Sigma^-$) 状態と high-spin 状態 ($^5\Sigma^-$) の違いは、 $3d_0$ と

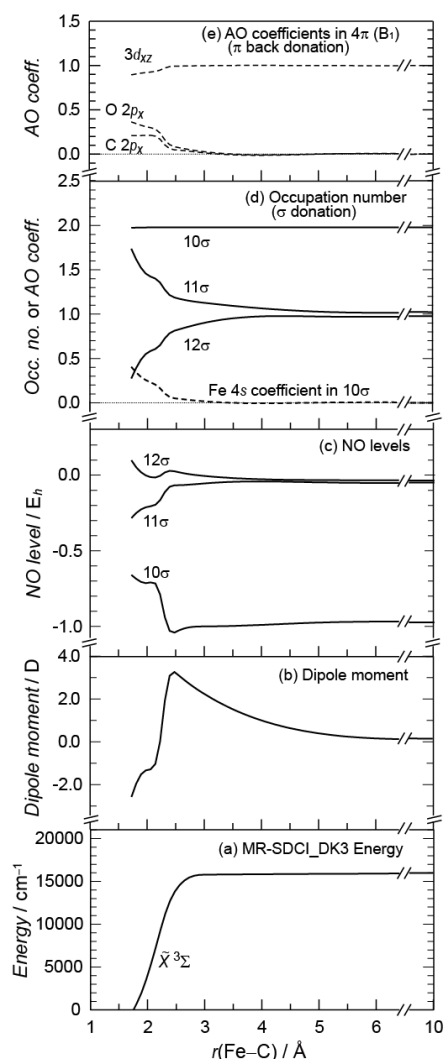


Fig.1 Process of Fe-C bond formation for the $^3\Sigma^-$ electronic ground state with $r(\text{C-O})$ fixed to its $r_e(\text{C-O})$ length of 1.1587 \AA .

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 (11σ) 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っていることが ${}^3\Sigma^-$ と ${}^5\Sigma^-$ に関する Fe の Mulliken 電荷の値 (${}^3\Sigma^-$: 0.432, ${}^5\Sigma^-$: 0.395)、Fe-C や C-O の結合長、Fe-C 伸縮振動数 ω_3 、C-O 伸縮振動数 ω_1 の比較から示された。これらの傾向は、田中らの FeH,^h および我々の CoH,ⁱ CoCN,^j NiCN^k において指摘されている傾向と一致する。

Low-spin (${}^3\Sigma^-$) 状態での Fe-C 結合は、CO の C 端の σ -lone pair から Fe 4s への σ -donation (10σ NO) による配位結合 (coordinate-covalent bond) から成り、Fe $3d_\pi$ からの π -back-donation (4π NO) で少し補強されている。図 1 に示すように、この配位結合は、Fe-C 結合距離が 3 Å 以下で顕著になり、 11σ NO のレベルは下がって 2 個の電子が入り、 12σ NO のレベルは上がって主配置では空軌道になる。一方 High-spin (${}^5\Sigma^-$) 状態では、 π -back-donation は ${}^3\Sigma^-$ 状態とほぼ同程度であるが、Fe 4s への σ -donation は少なく、従って ${}^5\Sigma^-$ 状態での Fe-C 結合はイオン結合と考えるのが妥当である。

${}^3\Sigma^-$ 状態の配位結合は、CO の C 端の σ -lone pair の延長上に Fe 4s が乗っかっている構造をしているので、変角振動で結合角が減少すると Fe 4s は CO の C 端の σ -lone pair の延長から外れるので、配位結合は弱まって Fe-C 結合長が急に伸びることになる (図 2)。この現象は、3 次の力の定数 k_{021} が -0.43 aJ/Å と大きいために、変角により ν_2 モード (変角) に ν_3 モード (Fe-C 伸縮) が混ざってくるためである (vibration mixing^l)。このため、 r_0 構造を直線型と近似して通常程度の小振幅振動と考えて解析する実験および摂動論によって求められた変角振動モードの振動回転相互作用定数 α_2 は通常期待されるように負の値 (それぞれ、 -0.000379 ,^m -0.000350 cm^{-1}) であるが、振動回転のシュレーディンガー方程式を解く MORBID では、変角による Fe-C 結合長の急な伸びを取り込むので、正の値 (0.000230 cm^{-1}) による。一方、 ${}^5\Sigma^-$ 状態の Fe-C 結合は本質的にイオン結合なので、このようなことは無く、MORBID から求めた α_2 も負の値 (-0.00016 cm^{-1}) になる。 ${}^3\Sigma^-$ と ${}^5\Sigma^-$ 、いずれの場合も、大振幅変角振動になるので、実験および理論解析には注意が必要である。

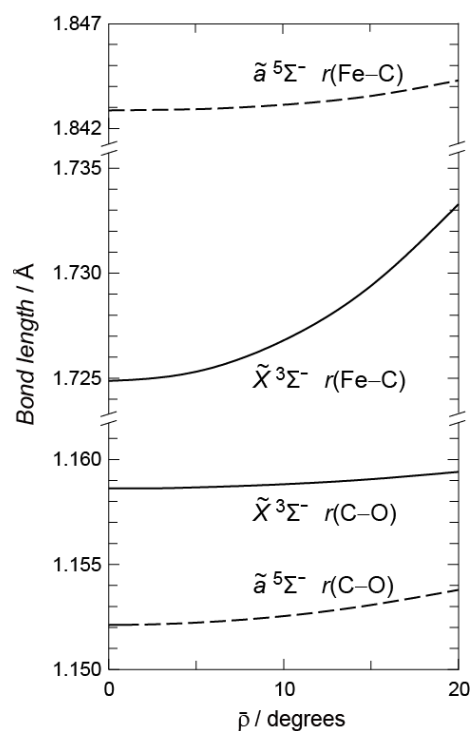


Fig. 2 Changes of bond lengths along the minimum energy path (MEP) of the bending motion. $\bar{\rho} = 180^\circ - \angle(\text{Fe-C-O})$

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

^d 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).

^e 平野 恒夫, 長嶋 雲兵, Per Jensen, 第 2 回分子科学討論会, 3E18 (2008).

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

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

^h K. Tanaka, M. Sekiya, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4558 (2001).

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

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

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

^l T. Taketsugu, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6081 (1996).

^m S. Ikeda, M. Nakashima, A. Sakamoto, M. Hayashi, K. Harada, and K. Tanaka, 61st OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, MJ05, 2006.