

ZnOH の計算分子分光学: FeOH, CsOH との比較

(産総研¹, Wuppertal U.², お茶大理³) ○長嶋 雲兵¹, Per Jensen², 平野 恒夫^{1,3}

Computational Molecular Spectroscopy of ZnOH: Comparison with FeOH and CsOH

(AIST¹, Wuppertal U.², Ochanomizu U.³) ○Umpei Nagashima¹, Per Jensen², Tsuneo Hirano^{1,3}

我々は、既に電子基底状態の $^1\Sigma^+$ CsOH と $^6A'$ FeOH について、それぞれ RCCSD(T)_DK3 および MR-SDCI+Q_DK3 レベルの計算を行い、その平衡構造が CsOH では linear¹⁾、FeOH では quasi-linear²⁾ であることを明らかにした。ここで、quasi-linear とは変角振動のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) において、直線型の構造の位置に変角振動のゼロ点振動程度の障壁を持つ分子のことをいう。波動関数の解析から CsOH の Cs-O 結合はイオン結合で、¹⁾ FeOH の Fe-O 結合もイオン結合ではあるが若干の共有結合性が認められること²⁾ が分かっており、さらに共有結合性が強まっていることが期待される ZnOH について、MR-SDCI+Q_DK3/[QZP ANO-RCC (Zn, O, H)]レベルの計算を行って PES を定めた後、その PES に基づいて MORBID プログラムにより振動・回転のシュレーディンガー方程式を解いて、振動・回転に関する知見を求め、未だに実験報告のない振動スペクトルのシミュレーションを行った。MR-SDCI+Q_DK3 の計算は MOLPRO 2010.1 を使用し、active space は Zn の 4s、4p と O の 2s、2p、H の 1s とし、Zn の 3d からの動的電子相関も取り込んだ。

ZnOH の電子基底状態は $^2A'$ (直線構造では $^2\Sigma^+$) で、その平衡構造は bent 型で、 $r_e(\text{Zn-O}) = 1.8028$ Å、 $r_e(\text{Zn-O}) = 0.9606$ Å、 $\angle_e(\text{Zn-O-H}) = 114.9^\circ$ であった。Fig. 1 に変角振動における minimum energy path (MEP)を示す。比較のために、 $^1\Sigma^+$ CsOH と $^6A'$ FeOH の場合の PES^{1,2)} も描き込んでいる。 $^1\Sigma^+$ CsOH が linear、 $^6A'$ FeOH が quasi-linear、 $^2A'$ ZnOH が bent 型であることが分かる。また、その変角振動の 2 次の力の定数から、この三つの分子は、それぞれ大振幅変角振動をしていることが分かった。

電子状態に関して、 $^2A'$ ZnOH の平衡構造において、89%の重みを持つ配置状態関数(CSF)は、

$$[\text{Ar core}] (3d)^{10} (\text{O}_{2s})^2 (\text{OH}_\sigma)^2 (\text{ZnO}_\sigma)^2 (\text{O}_{2p\pi})^2 (\text{ZnO}_\sigma^*)^1$$

と書けることが分かった。自然軌道(NO)で現した OH_σ 、 ZnO_σ 、 ZnO_σ^* 軌道を等値面で表示すると、次頁の Fig. 2 のようになる。 OH_σ 軌道は、水の OH_σ 軌道とほぼ同じなので、ZnOH の OH 結合は通常の共有結合である。 ZnO_σ 軌道は若干の Zn の 4s 軌道と主成分の O の $2p\sigma$ から成る結合性の σ 軌道であり、 ZnO_σ^* は Zn の背後に大きく張り出した反結合性の $4s-4p_\sigma$ 軌道であって、両者の占有数はそれぞれ 1.96 と 1.00 なので、Zn-O 結合は、本質的にはイオン結合であるが、かなりの共有結合性をもったイオン結合であると結論できる。 共有結合は方向性を持つので、予

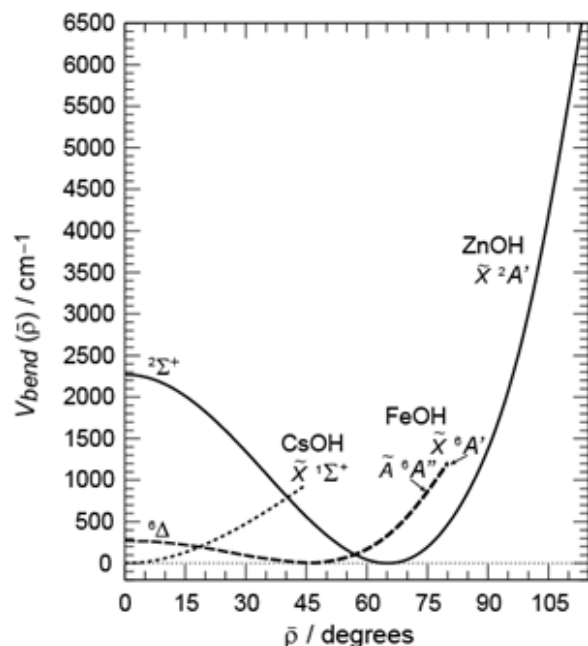
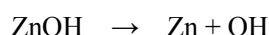
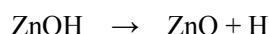


Fig. 1. Bending Potentials along the MEP of $^1\Sigma^+$ CsOH,¹⁾ $^6A'$ FeOH,²⁾ and $^2A'$ ZnOH; $\bar{\rho} = (180^\circ - \text{bond-angle})$.

想通り、金属-酸素イオン結合における共有結合性の多寡が linear (CsOH) か、quasi-linear (FeOH) か、bent (ZnOH) か を決めていることが分かったことになる。また、 ZnO_σ^* 軌道の形から不対電子は ほぼ完全に Zn 上に局在していることも分かる。

Zn および Zn を含む分子は両性 (amphoteric) で、酸としても塩基としても振る舞うことが知られている。ZnOH の断熱的解離極限を調べると、



となり、それぞれの解離エネルギーは、 42600 cm^{-1} (5.28 eV)、 44600 cm^{-1} (5.53 eV)であり、確かに両性分子であることが分かった。

電子基底状態 ${}^6A'$ ZnOH の平衡構造における垂直励起エネルギーは、下から 29200 cm^{-1} 、 35540 cm^{-1} で、この二つは平衡構造が直線型である ${}^2\Pi$ に由来する A' と A'' に相当するが、これらの電子励起状態からの振動・回転-基底状態への摂動は垂直励起エネルギーが極めて大きいので無視してよいことが分かった。

MORBID の解析で、ZnOH の振動・回転の基底状態の構造 (r_0 構造) は $r_0(\text{Zn-O}) = 1.8078 \text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{Zn-O}) = 0.9778 \text{ \AA}$ 、 $\angle_0(\text{Zn-O-H}) = 117^\circ$ であり、この r_0 構造から計算した回転定数は実験値⁴⁾ と 0.3% の誤差で一致した。ZnOH の振動スペクトルの測定は未だなされていない。OH 伸縮振動、Zn-O-H 変角振動、Zn-O 伸縮振動の調和振動数は、それぞれ 3855 、 695 、 627 cm^{-1} 、また非調和項を含んだ振動数はそれぞれ 3677 、 665 、 616 cm^{-1} と計算された。

一般に、振動と回転を分離したスペクトルとして測定することが出来ないので、変角振動の波動関数は 2 次元以上になる。これを変角に関する 1 次元の座標で表現すると各点は回転に関して平均化された値になるので、調和振動近似の場合でも波動関数は原点に極大値を持たない。すなわち、平衡構造が直線型であっても振動・回転の平均構造は直線からズレた曲がった構造として測定されることになる。例えば、実験に対応する r_0 構造を計算すると、CsOH、FeOH、ZnOH の場合の直線構造からのズレは、それぞれ 17 、 39 、 63 度となる。従って、実験では実測スペクトルから、linear か quasi-linear か (または bent か) を区別することは容易ではない。しかし、スペクトル解析の初期の段階から試行計算の出来る Yamada-Winnewisser quasi-linearity parameter⁵⁾ γ_0 を使えば、linear では -1 、quasi-linear では 0 、bent では 1 に近い数値になる筈なので、その区別ができる。計算では、最初にポテンシャルエネルギー曲面が求まるので (Fig. 1)、その区別は自明であるが、MORBID の解析で得られた振動数から γ_0 を計算してみると、確かに linear な CsOH で -1.07 、quasi-linear な FeOH で 0.10 、bent な ZnOH で 0.84 となっており予想通りであった。

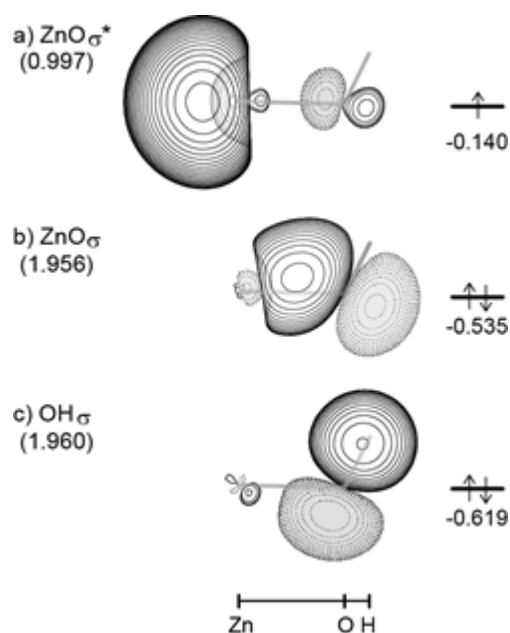


Fig. 2. MR-SDCI_DK3 Natural Orbitals. Occupation numbers are in parentheses, and NO orbital-energies (see ref. 3 for the definition) are under the spin-configuration.

¹ T. Hirano, V. Derpmann, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **263**, 150 (2010).

² T. Hirano, U. Nagashima, G. Winnewisser, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **132**, 094303 (2010).

³ MOLPRO Manual および T. Hirano, M. Amano, Y. Mitsui, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 267 (2007).

⁴ L. N. Zack, M. Sun, M. Bucchino, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1542 (2012).

⁵ K. Yamada, M. Winnewisser, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 139 (1976).