

1P059 NgNiCO, NgNiN<sub>2</sub>, NgCoCO (Ng=He, Ne, Ar)に関する理論的研究  
(分子研<sup>1</sup>・お茶大理<sup>2</sup>)○小野ゆり子<sup>1</sup>, 武次徹也<sup>2</sup>

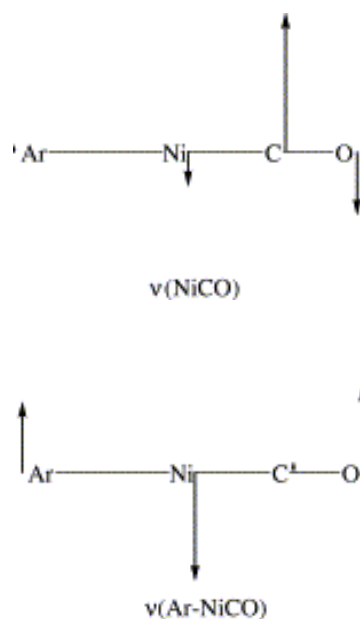
【序】希ガスが化学的に不活性である性質を利用した低温固体希ガスを用いたマトリックス単離法は、分子を希ガスに希釈して極低温で凍結する方法であり、1950年代の初め頃から様々な研究分野で用いられてきた。同手法を用いて行われた金属モノカルボニル化合物の分光測定も数多く報告されている。NiCO, NiN<sub>2</sub>については全振動数が Manceron らにより報告されているが、そのうち Ni-C-O 又は Ni-N-N 変角振動数の測定値については DFT 法による計算値は例外なく実験値を約 50cm<sup>-1</sup> 低く見積もることが報告されていた[1,2]。本研究においては、この不一致がマトリックスとして用いられる希ガスの影響によるものと予想し、アルゴン遷移金属化合物 (Ar-NiCO, ArCoCO, Ar-NiN<sub>2</sub>) をモデルと想定して対象化合物の構造最適化及び振動数計算を行い、マトリックス単離法による赤外吸収スペクトルと比較を行った。また Ar より軽い希ガス (Ng=He, Ne) についても同様の計算を行った。

【計算】NiCO, Ar-NiCO, NiN<sub>2</sub>, Ar-NiN<sub>2</sub>, CoCO, ArCoCO 分子に対し ab initio 法(MR-SDCI(+Q), CASPT2, CCSD(T))及び DFT 法(B3LYP, MPWPW91)を用いて構造、結合エネルギー、振動数を決定した[3,4]。基底関数は C, O, Ar 原子については aug-cc-pVTZ を使い、Ni, Co には Stuttgart/Köln 有効内核ポテンシャルを用いた。また NgNiCO, NgNiN<sub>2</sub>, NgCoCO (Ng=He, Ne)についても同様に計算を行った。

【結果と考察】NiCO, NiN<sub>2</sub>, CoCO 及び ArNiCO, ArNiN<sub>2</sub>, ArCoCO 分子について構造最適化及び調和振動数計算を行った。得られた構造を Table 1 に示す。MPWPW91 計算による ArNiCO の原子間距離は  $r(\text{ArNi})=2.289(\text{\AA})$ ,  $r(\text{NiC})=1.671(\text{\AA})$ ,  $r(\text{CO})=1.164(\text{\AA})$ 、ArNiN<sub>2</sub> の原子間距離は  $r(\text{ArNi})=2.233(\text{\AA})$ ,  $r(\text{NiN})=1.681(\text{\AA})$ ,  $r(\text{NN})=1.129(\text{\AA})$ 、ArCoCO の原子間距離は  $r(\text{ArCo})=2.354(\text{\AA})$ ,  $r(\text{CoC})=1.679(\text{\AA})$ ,  $r(\text{CO})=1.167(\text{\AA})$ であった。また MPWPW91 計算による零点補正と基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) 補正を行った Ar と NiCO, NiN<sub>2</sub> 及び CoCO 分子の結合エネルギーはそれぞれ 6.5kcal/mol, 8.4kcal/mol 及び 6.0kcal/mol であった。得られた振動数を Table 2 に示す。NiCO 分子における Ni-C-O 変角振動数は Ar が NiCO と結合することにより 362.3cm<sup>-1</sup> から 404.4cm<sup>-1</sup> へ約 10% 青方遷移し、Ar マトリックス単離法で測定された NiCO 分子の赤外吸収分光結果の報告値(409.1cm<sup>-1</sup>)[1]と大変良く一致する。NiCO, ArNiCO 分子におけるそれぞれの NiCO 振動モード ( $\nu(\text{NiCO})$  と  $\nu(\text{Ar-NiCO})$ ) を Fig. 1 に示す。また NiN<sub>2</sub> 分子における Ni-N-N 変角振動数は 310.7cm<sup>-1</sup>(NiN<sub>2</sub>)から 358.7cm<sup>-1</sup>(Ar-NiN<sub>2</sub>)へ青方遷移し、報告値(357.0cm<sup>-1</sup>)[2]と一致し、同様に CoCO 分子における Co-C-O 変角振動数も同様に 373.0cm<sup>-1</sup>(CoCO)から 422.9cm<sup>-1</sup>(ArCoCO)へシフトし報告値[3]である 424.9cm<sup>-1</sup>と一致する。ArNiCO の各 isotopomer 間の振動数シフトを NiCO の各 isotopomer 間の振動数シフトと比較すると前者はアルゴンマトリックス単離法で測定された実測値に近い。Natural Population Analysis により対象分子中の各原子における各軌道の電荷を見積もった。Ar-NiCO 及び Ar-NiN<sub>2</sub> 分子における Ar-Ni 間の結合は Ar の電子の一部が Ni の 3d, 4s 軌道に流れ込むことにより生成する。また NgNiCO, NgNiN<sub>2</sub> (Ng=He, Ne)化合物についても同様に計算を行ったところ、Ne, He の場合でも Ar の場合と同様に NiCO, NiN<sub>2</sub> に結合することにより変角振動に大きな振動数シフトが起こることが示された。希ガスマトリックスによる振動数シフトはカチオン、またはハロゲンを含む分子に限られることが定説であるが、本研究における計算結果は測定の対象が中性分子であっても、またどの希ガスを用いても希ガスマトリックスの影響は無視できない可能性があることを示唆している。マトリックス法による遷移金属化合物の分光結果はマトリックスの影響を考慮して再検討される必要がある。

**Table 1.** Calculated equilibrium bond lengths ( in Å) for NiCO, ArNiCO, NiN<sub>2</sub>, ArNiN<sub>2</sub>, CoCO, and ArCoCO.

	NiCO		ArNiCO		
	$r(\text{NiC})$	$r(\text{CO})$	$r(\text{ArNi})$	$r(\text{NiC})$	$r(\text{CO})$
CCSD(T)	1.642	1.162	2.290	1.658	1.161
B3LYP	1.663	1.149	2.309	1.677	1.149
MPWPW91	1.654	1.164	2.289	1.671	1.164
	NiN <sub>2</sub>		ArNiN <sub>2</sub>		
	$r(\text{NiN})$	$r(\text{NN})$	$r(\text{ArNi})$	$r(\text{NiN})$	$r(\text{NN})$
CASPT2	1.660	1.136	2.235	1.673	1.135
B3LYP	1.686	1.111	2.252	1.699	1.111
MPWPW91	1.665	1.130	2.233	1.681	1.129
	CoCO		ArCoCO		
	$r(\text{CoC})$	$r(\text{CO})$	$r(\text{ArCo})$	$r(\text{CoC})$	$r(\text{CO})$
CASPT2	1.668	1.171	2.340	1.677	1.172
MPWPW91	1.666	1.167	2.354	1.679	1.167



**Fig. 1.** The bending modes of  $v(\text{NiCO})$  and  $v(\text{Ar-NiCO})$ .

**Table 2.** Calculated harmonic frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) for NiCO, ArNiCO, NiN<sub>2</sub>, ArNiN<sub>2</sub>, CoCO and ArCoCO at the MPWPW91 level. Experimental fundamental frequencies for NiCO, NiN<sub>2</sub> and CoCO isolated in solid argon are also given.

	$v(\text{NiC})$	$v(\text{CO})$	$v(\text{NiCO})$	$v(\text{ArNi})$	$v(\text{Ar-NiCO})$
NiCO	609.8	2011.3	362.3	–	–
ArNiCO	592.9	2007.8	404.4	181.4	60.4
exp. [1]	591.1	1994.5	409.1		
	$v(\text{NiN})$	$v(\text{NN})$	$v(\text{NiNN})$	$v(\text{ArNi})$	$v(\text{Ar-NiNN})$
NiNN	593.9	2138.3	310.7	–	–
ArNiNN	576.5	2142.3	358.0	208.6	74.0
exp. [2]	563.5	2089.5	357.0		
	$v(\text{CoC})$	$v(\text{CO})$	$v(\text{CoCO})$	$v(\text{ArCo})$	$v(\text{Ar-CoCO})$
CoCO	1979.1	599.2	373.0	–	–
ArCoCO	1983.3	594.2	422.9	167.6	72.5
exp. [3]	1957.5	579.2	424.9		

### 【参考文献】

- [1] H. A. Joly and L. Manceron, Chem. Phys. **226**, 61 (1998).
- [2] L. Manceron, M. E. Alikhani and H. A. Joly, Chem. Phys., **228**, 73 (1998).
- [3] B. Tremblay, M. E. Alikhani and L. Manceron, J. Phys. Chem. A, **105**, 11388 (2001)
- [4] Y. Ono and T. Taketsugu, Chem. Phys. Lett., **385**, 85 (2004).
- [5] Y. Ono and T. Taketsugu, J. Chem. Phys., **120**, 6035 (2004).
- [6] Y. Ono and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. A, **108**, 5464 (2004)