

高精度な *ab initio* 分子軌道法による理論計算は、未知分子の理論的予測、実験サイドへの相補的な示唆などの面で重要である。我々は既に、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法によって、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoHなどについて、分光精度の予測を行ってきた。<sup>1)</sup>

既に、第4回分子分光研究会<sup>2)</sup>および59<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy<sup>3)</sup>で指摘したように、FeNC、CoCN、NiCNに関して、実験から求められたCN結合の結合距離は短すぎる。LieとDagdigian (2001)<sup>4)</sup>によれば、FeNCのLIFの実験から出したFeNCのCN結合距離は1.03(8) Åであるという。続いてZiurysとSheridanは2003年にマイクロ波の実験から、CoCNのCN結合距離を1.131 Åであると伝えてきた。<sup>5)</sup> また、NiCNに関しては、Mererら(2002)のLIFの実験<sup>6)</sup>、およびSheridanら(2003)のMWの実験<sup>7)</sup>からの $r_0$ は、それぞれ1.1591(29) Å、1.1580(8) Åであった。一方、我々のMR-SDCI+Q+ $E_{rel}$ 、MR-ACPF+ $E_{rel}$ レベルの*ab Initio*分子軌道法による計算値( $r_e$ )は、表1に示すように、ほぼCN結合に期待される妥当な値であって、その値はNi、Co、Feの順で長くなっている。この傾向は、金属-CN (またはNC)結合に期待されるイオン性を反映して長くなっていると見て取れる。金属-CN (またはNC) 結合のイオン性に関しては、金属原子からCN/NC基に流れ込んだ電子はCN/NC基の反結合性の $\pi^*$ 軌道に入ることを考えると、その結合距離が長いほどイオン性が高いことを意味する。表1をみると、計算値は確かにそうになっているが、驚くべきことに実験値は全く逆の傾向になっている。

Table 1 CN 結合距離(単位 Å)

	FeNC	CoCN	NiCN
実験値	1.03(8) <sup>4)</sup>	1.131 <sup>5)</sup>	1.159 <sup>6,7)</sup>
<i>ab Initio</i> 計算値(我々)	1.182	1.171	1.166
差異	-0.15	-0.04	-0.007

我々の*ab initio* 分子軌道法からの予測値は、まだ確定的な値ではないにしても、Roos ANO(Fe)とDunningらのaug-cc-pVQZ(C,N)を基底関数として、MR-SDCI+Q (Q: Davidsonの補正)に相対論的補正を加えた値、もしくはMR-ACPFに相対論的補正を加えた値なので、かなりの精度を持っている筈であると思われる。したがって、問題はむしろ実験サイドの方にあると考えざるを得ない。つまり、観測された $B_v$ から結合距離を導出する過程の方に問題があると考えたいのである。

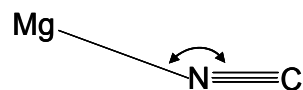
これらの分子では、その遷移金属原子の質量がNC基の質量の2倍以上であることを考えると、動いているのはむしろNC基のほうであって、NC基に由来する慣性能率の $B_v$ への寄与は、遷移金属原子とNC基の重心Gを結ぶ線上へのNC結合距離の投影の平均として考えるべきである。こうした大振幅振動を考慮すると、NC/CN結合の $r_0$ は見かけ上短くなって当然である。<sup>2,3)</sup>

図式的にかけば、多分実験サイドで使われたと思われる従来のモデル(右図のモデル(a))ではなくて、モデル(b)に基づいて実測の $B_v$ を解析しなければいけないことであろうと思われる。随分古い話ではあるが、Heavy-[Medium-Light]型であるCsOHやRbOHについてLideとMatsumuraによる同趣の指摘がある。<sup>8)</sup>

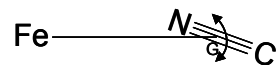
ここまでが前報までの要約である。今回、FeNCに関して、MR-DCI+Q+ $E_{rel}$ /[Roos ANO(Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)]レベルで平衡点近傍の3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算したので、回転定数 $B_0$ のみならず、スペクトルから直接出てくる $B_{\Omega=9/2}$ での比較ができるようになった。PESからMillsらの摂動論で求めたFeNCの分光定数を表2に示す。

表2の $B_0$ と回転-振動相互作用定数 $\alpha$ を使うとFeNCの $B_0$ が計算できる。こうして求めた $B_0$ の計算値0.1434  $\text{cm}^{-1}$ は、実験<sup>4)</sup>から求められた値 $0.1452 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ と1.3%の誤差で一致する。計算では、大振幅振動における回転

Model (a)



Model (b)



-振動相互作用の高次の項を無視しているの、この程度の一貫性でよしとすると、実験側で主張する極端に短い  $r_0$  の値は、2 個の isotopomer について測定された  $B_0$  から  $r_0$  を導く過程で生じたことになり、MgNC<sup>9,10</sup> の  $X^2\Sigma$  や  $1^2\Pi$  では成功している従来のモデル(a)に立脚する解析の仕方は、FeNC の場合には不具合をもたらしていることが分かる。

CoCN の場合は、実験<sup>5</sup> からの  $B_0(^3\Phi_4)$  400.7865 MHz と計算からの  $B_0$  4128 MHz の比較になるが、比較的よい一致を見せているのにも関わらず、かなり短い  $r_0(\text{C-N})$  となっているので、やはり解析のモデルが悪いと考えるべきである。なお、CoCN に関する詳細は本討論会 3P099 の我々の発表を参照していただきたい。

NiCN の場合も実験値<sup>6,7</sup>  $B_0(^2\Delta_{5/2})$  0.144433  $\text{cm}^{-1}$  と計算からの  $B_0$  0.14595  $\text{cm}^{-1}$  を比較すると、差は 1.1 % なので FeNC 並である。ここでも、実験<sup>6,7</sup> の  $r_0(^2\Delta_{5/2})$  1.1591 Å が計算の  $r_0$  1.166 Å より短くなっていることは、やはりモデル(a)に基づく解析の仕方に問題があることを意味していると考えざるを得ない。

では、どうすればよいか？ 計算サイドからいうと、平衡核間距離はかなりの精度で求まっている筈なので  $B_0$  へ変換するときの回転-振動相互作用の高次の項を取り込む式を誘導するか、あるいは大振幅振動領域まで含めた 3 次元 PES を求めて数値的に振動-回転の固有方程式を解くことを考える必要がある。

実験サイドでは、35 年前の記憶<sup>8</sup> を新たにして、モデル(b)に基づいた解析の方法を開発することが必要であろう。

**Table 2** Molecular constants<sup>a</sup> of FeNC calculated from the 3-dimensional PES, obtained by the MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub>/[Roos ANO(Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)]

	Calc. (this work)	Exp. <sup>4)</sup>
$r_e(\text{Fe-N}) / \text{\AA}$	1.9354	2.01 ± 0.05 ( $r_0$ )
$r_e(\text{N-C}) / \text{\AA}$	<b>1.1823</b>	<b>1.03 ± 0.05</b> ( $r_0$ )
$a_e(\text{Fe-N-C}) / \text{deg}$	180.0	
$B_e / \text{cm}^{-1}$	0.14251	0.14447(13) ( $B_0$ )
$B_e / \text{MHz}$	4272.3	
$E_e / \text{Eh}$	-1364.1941735	
$D_J / \text{MHz}$	0.00145	
$D_J * 10^8 / \text{cm}^{-1}$	4.83	
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.00057	
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.00147	
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.00066	
$\omega_1(\text{NC}) / \text{cm}^{-1}$	2090	
$\omega_2(\text{Fe-N-C}) / \text{cm}^{-1}$	109	
$\omega_3(\text{Fe-N}) / \text{cm}^{-1}$	476	464.1 ± 4.2
$\omega_e x_e(11) / \text{cm}^{-1}$	-12.9	
$\omega_e x_e(22) / \text{cm}^{-1}$	-3.5	
$\omega_e x_e(33) / \text{cm}^{-1}$	-2.5	
$\omega_e x_e(12) / \text{cm}^{-1}$	-4.5	
$\omega_e x_e(13) / \text{cm}^{-1}$	-4.1	
$\omega_e x_e(23) / \text{cm}^{-1}$	9.4	
$g_{22} / \text{cm}^{-1}$	2.50	
$v_1 / \text{cm}^{-1}$	2058	
$v_2 / \text{cm}^{-1}$	103	
$v_3 / \text{cm}^{-1}$	478	
Zero-Point $E. / \text{cm}^{-1}$	1386	
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	-0.97	
$\zeta_{23} / \text{cm}^{-1}$	-0.24	
$\Lambda$ -doubling / $\text{cm}^{-1}$	0.00382	
$\mu_e / D^*$	-4.59 (-4.74)	

<sup>a</sup>  $\omega_i$ : harmonic frequency;  $v_i$ : anharmonic frequencies;  $\omega_e x_e$  and  $g_{22}$ : anharmonicity constants;  $\alpha_i$ : rotation-vibration interaction constants;  $\zeta_{ij}$ : Coriolis coupling constants.

\* As finite electric-field derivative at the MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub>; the MR-SDCI expectation value in parentheses

謝辞: 糸野幸子、三井由香里、天野倫子、A.J. Merer、P.M. Sheridan、L.M. Ziurys の諸氏に感謝します。

<sup>1</sup>平野、糸野、小鷹、長嶋ら、分子構造総合討論会 2003、講演要旨集、4Bp04 (2003). <sup>2</sup>平野、福井、長嶋、第 4 回分子分光研究会 (2004) 岡山. <sup>3</sup>T. Hirano, R. Fukui, and U. Nagashima, *59<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RF05 (2004) Columbus, Ohio. <sup>4</sup>J. Lie and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **114**, 2137 (2001). <sup>5</sup>P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *Private communication* (2003). <sup>6</sup>C.T. Kingston, A.J. Merer, and T.D. Varberg, *J. Mol. Spectr.*, **215**, 106 (2002). <sup>7</sup>P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6370 (2003). <sup>8</sup>D. Lide and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080 (1969). <sup>9</sup>K. Ishii, T. Hirano, U. Nagashima, B. Weis, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **410**, L43 (1993). <sup>10</sup>T.E. Odaka, T. Taketsugu, T. Hirano, U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **115**, 1349 (2001).