

3P099

ab initio 分子軌道法による CoCN の分子定数の予測

(産総研グリッド研¹・筑波大数理²) 長嶋 雲兵^{1,2}, 福井 玲^{1,2}, 平野 恒夫¹

我々は、CN 基を含む遷移金属ラジカル FeCN、CoCN、NiCN について、分子分光実験から報告されている CN 結合距離は短すぎることを指摘してきた^{1,2)}。これらに関しては、本討論会の 3C09 において総合的な議論を行うとともに、特に FeCN についての最新の計算結果を報告する。本発表では、CoCN について行った *ab initio* 分子軌道法計算の結果を述べる。

我々の知る限り、CoCN に関する報告は、実験、理論計算ともにこれまでなかった。2003 年、Sheridan と Ziurys によって気相中の CoCN の純回転スペクトルが初めて測定された³⁾。彼らが求めた CN 結合距離 r_0 は、1.13133 Å である。この値は、MgNC、AlNC、CN の CN 結合距離、1.169、1.171、1.172 Å に較べて 0.03~0.04 Å 短い。金属-CN (または NC) 結合がイオン性である場合、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 π^* 軌道に入り、その結合距離は長くなる。Mg 原子のイオン化ポテンシャル(IP)は、7.646eV であり、Al のそれは、5.98eV である。Mg と Al の IP の差は 1.7eV であり CN 結合距離 r_0 の差はわずかに 0.002~0.003 Å である。Co の IP が 7.86eV であり Mg の IP より 0.24eV 大きいことから、CN 結合距離 r_0 は、MgCN、AlNC、CN の CN 結合距離に比べて短くなるのが予想される。とはいえ実験で求められた CN 結合距離 r_0 (1.13133 Å) は、IP から予想される結合距離に較べて 0.03~0.04 Å も短く、短すぎる。Sheridan 等の値が正しいとすると、これをどう考えるべきであろうか。

本研究では、この短すぎる CN 結合距離の原因を明らかにするために、CoCN の CN 基の平衡結合距離を MR-SDCI 法に Davidson の補正 (+Q) と Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (+E_{rel}) を加えた非経験的分子軌道計算より求め、そこから計算される回転定数 B_0 を実験から得られる B_0 ($^3\Phi_4$) と比較を行った。CoCN 分子は $\text{Co}^+[\text{CN}]^-$ として理解されるべき分子であると考え、 Co^+ (X^3F) の電子状態からその基底状態は $^3\Phi_4$ であると考えられる。本討論会 2C16 で述べる CoH の場合と同様に、CoCN 分子の *ab initio* 分子軌道計算では、 C_{2v} 対称のもとでの取り扱いで同じ対称種に属する $^3\Pi$ 状態との分離方法など、いくつか共通する計算上の問題が予想される。今回報告する CoCN の計算は、実験結果の解釈にとどまらず、今後の実験の予測にも重要な役割を果たすものとする。

【方法】

Co の基底関数は、Roos の Augmented Triple Zeta ANO を用いた。Co⁺ の縮退度に応じて状態を平均した MCSCF 法で得られる Natural Orbital を用い、Co 原子由来の 3d、4s および CN 分子の 2s、2p からなる 14 軌道を active 軌道として MR-SDCI 法の計算を行った。ポテンシャル面は、MR-SDCI 計算に Davidson の補正 (+Q) と Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (+E_{rel}) を加えて評価した。分光学

定数は、平衡構造付近のポテンシャル面を、4 次の多項式でフィットし、その展開係数から分光学定数を算出した。全ての分子軌道計算は MOLPRO プログラムを用いて行った。

【結果・考察】

CoCN に関して予測された分子定数を表 1 に示す。

表 1 . CoCN の各状態における分光学定数と電子的エネルギー

	state	$r_e(\text{Co-C})/\text{\AA}$	$r_e(\text{C-N})/\text{\AA}$	B_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	Energy/Hartree
Experiments ³		$r_0=1.883$	$r_0=1.131$	$B_0=4200.8$		
MR-SDCI	$^3\Delta$	1.932	1.171	3968.1	2167.664	-1474.3460
	3	1.955	1.171	3902.1	2169.429	-1474.3426
	$^3\Phi$	1.925	1.171	3988.8	2169.081	-1474.3432
MR-SDCI+Q	$^3\Delta$	1.913	1.172	4023.8	2156.967	-1474.4013
	3	1.937	1.172	3953.7	2159.231	-1474.3977
	$^3\Phi$	1.907	1.172	4040.0	2158.819	-1474.3991
MR-SDCI+Q+Erel	$^3\Delta$	1.888	1.171	4098.5	2156.159	-1484.7392
	3	1.909	1.171	4033.9	2158.351	-1484.7356
	$^3\Phi$	1.878	1.171	4127.9	2157.997	-1484.7377

MR-SDCI、MR-SDCI + Q、MR-SDCI + Q +Erel のすべての計算レベルにおいて、 $^3\Delta$ が最もエネルギーが低くなっており、原子の状態から推定される $^3\Phi$ 状態とは異なっている。しかし、 $^3\Phi$ 状態とのエネルギー差は約 1.5mHartree であり、非常に近接している。また、わずか 4mHartree の間に 3 つの状態が込み合っていることが明らかとなった。これは以前、我々が報告した CoH についての結果と類似した結果であり、用いる基底関数系の不十分さや MR-SDCI に内在する size inconsistency に起因する問題が内在していると考えられる。従って、この場合も Slater 型軌道の採用や MR-ACPF のような size consistent な手法による検証がさらに必要である。

実験で得られた $B_0(^3\Phi_4)$ 4200.8MHz³ と計算値の B_e 4128 MHz は比較的よい一致を見せている。しかも、 $r_0(\text{C-N})$ の計算値は実験値とは異なり妥当な値となっている。我々の *ab initio* 分子軌道法からの予測値は、かなりの精度を持っていると思われるため、現時点で、我々は、観測された B_0 から結合距離を導出する過程、つまり実験の方に問題があるのではないかと考えている。詳細は本討論会 3C09 の発表を参照していただきたい。この問題を立証するためにも、今後、さらに高精度の基底関数の利用やより size-consistency を満たす方法、さらに spin-orbit 相互作用を含めた計算を行っていく予定である。

¹ 平野、福井、長嶋、第 4 回分子分光研究会 (2004) 岡山. ² T. Hirano, R. Fukui, and U. Nagashima, *59th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RF05 (2004) Columbus, Ohio. ³ P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *Private communication* (2003).