

## CN 基を含む遷移金属化合物の分光学定数: FeCN

(産総研グリッド研<sup>1</sup>; 筑波大数理<sup>2</sup>; Buppertal Univ., Germany<sup>3</sup>; Academy of Science, Czech<sup>4</sup>)○平野 恒夫<sup>1</sup>, 奥田 玲<sup>1,2</sup>, Per Jensen<sup>3</sup>, Vladimir Spirko<sup>4</sup>, 長嶋 雲兵<sup>1,2</sup>

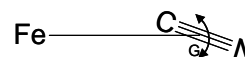
未知分子の理論的予測、実験サイドへの相補的な示唆などのために、高精度な *ab initio* 分子軌道法による理論計算は重要である。我々は既に、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法によって、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoH などについて、分光学精度の予測を行ってきた。<sup>1)</sup>

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>、昨年の分子構造討論会 2004<sup>4)</sup> などで指摘したように、FeNC、CoCN、NiCN に関して、実験から求められた CN 結合の結合距離  $r_0(\text{CN})$  は、表 1 に示すように短すぎる。

一方、我々の MR-SDCI+Q+ $E_{\text{rel}}$  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、ほぼ通常の 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

ものと見て取れる。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。

これらの分子では、その遷移金属原子の質量が CN 基の質量の 2 倍以上であることを考えると、変角振動で動いているのはむしろ CN (または NC) 基のほうであって、CN (または 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「CN (または NC) 基の重心 G」を結ぶ線上への CN (または NC) 結合距離の投影の平均として考えるべきである (右図)。こうした大振幅変角振動を考慮すると、NC/CN 結合の  $r_0$  は見かけ上短くなって当然であり、表 1 においては  $r_e(\text{CN})$  (または  $r_e(\text{NC})$ ) の計算値から予想されるイオン性の大きいラジカルほど (すなわち CN/NC 基の重心 G の周りの回転振動の振幅が大きいラジカルほど)  $r_0$  は短くなっている。<sup>2,3)</sup>



前回<sup>4)</sup> は FeNC に関して報告したが、今回はその異性体である FeCN の基底状態  ${}^6\Delta$  に関して、MR-SDCI+Q+ $E_{\text{rel}}$ /[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。その PES から Mills らの摂動論を用いて、 ${}^6\Delta$  FeCN の回転定数  $B_0$  のみならず、スペクトルから直接出てくる  $B_{0,\Omega=9/2}$  を始めとして、種々の分光学定数を求めることができた。表 2 にその結果を FeNC の場合と比較して示す。

FeCN と FeNC の基底状態はいずれも  ${}^6\Delta$  である。それぞれの平衡構造に対するエネルギー値の差は  $215 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.61 \text{ kcal/mol}$ ) で、FeCN の方が低かった。FeNC の場合と違って、FeCN についての実験の報告はないので実験値との比較はできないが、前回<sup>4)</sup> の FeNC で分かった我々の計算精度から考えて、今回の計算結果は分子分光実験サイドに対して十分な精度の予測になっているものと考えられる。 $r_e(\text{CN})$  の値を比

Table 1 CN Bond length (Unit, Å)

	FeNC	CoCN	NiCN
Exp. ( $r_0$ )	1.03(8) <sup>5)</sup>	1.1313 <sup>6)</sup>	1.159 <sup>7,8)</sup>
<i>ab Initio</i> ( $r_e$ ) calc. by us	1.182	1.171	1.166
Difference	-0.15	-0.04	-0.007

較すると、FeCNの方がFeNCよりややイオン性が少ないように思われ、その分だけ $\omega_2$ が若干大きくなっているので、FeCNの方が $r_e(\text{CN})$ と $r_0(\text{CN})$ の差は若干小さくなっているものと期待される。

前回のFeNC、今回のFeCN、それに、引き続いて行われるCoCNに関する講演4D02を通して言えることは、従来の解析方法で分光実験から得られる短かすぎる $r_0(\text{CN})$ の値は、その分子が変角振動に関して如何にフロッピーであるかを示唆してはいるものの、分子の電子状態や結合の性質を議論するうえで意味のない値であると結論せざるを得ない。単にQuasi-linearな分子であると片付けるのではなくて、36年前の記憶<sup>9)</sup>を新たにして「物理的に意味のある」結合距離を導く方法を考え出す必要があるであろう。

計算サイドでも、 $B_e$ を $B_0$ 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。

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。

**Table 2** Molecular constants<sup>a</sup> of FeCN and 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)]

	FeCN	FeNC	
	Calc.	Calc. <sup>4)</sup>	Exp. <sup>5)</sup>
$r_e(\text{Fe-N})/\text{\AA}$	2.0484	1.9354	$2.01 \pm 0.05 (r_0)$
$r_e(\text{N-C})/\text{\AA}$	<b>1.1681</b>	<b>1.1823</b>	<b><math>1.03 \pm 0.05 (r_0)</math></b>
$a_e(\text{Fe-N-C})/\text{deg}$	180.0	180.0	180.0
$B_e/\text{cm}^{-1}$	0.12389	0.14250	
$B_e/\text{MHz}$	3714.0	4272.2	
$B_{0,\Omega=9/2}/\text{cm}^{-1}$	0.12380	0.14278	0.14447(13)
$E_e/\text{Eh}$	-1364.1951508	-1364.1941735	
$D_J/\text{MHz}$	0.00124	0.00145	
$D_J * 10^8/\text{cm}^{-1}$	4.12	4.83	
$\alpha_1/\text{cm}^{-1}$	0.00054	0.00055	
$\alpha_2/\text{cm}^{-1}$	-0.00091	-0.00147	
$\alpha_3/\text{cm}^{-1}$	0.00052	0.00061	
$\omega_1(\text{NC})/\text{cm}^{-1}$	2179	2090	
$\omega_2(\text{Fe-N-C})/\text{cm}^{-1}$	173	109	
$\omega_3(\text{Fe-N})/\text{cm}^{-1}$	419	476	$464.1 \pm 4.2$
$\omega_e x_e(11)/\text{cm}^{-1}$	-12.9	-11.8	
$\omega_e x_e(22)/\text{cm}^{-1}$	-5.9	-4.0	
$\omega_e x_e(33)/\text{cm}^{-1}$	-1.5	-3.7	
$\omega_e x_e(12)/\text{cm}^{-1}$	-3.5	-4.9	
$\omega_e x_e(13)/\text{cm}^{-1}$	5.6	-3.7	
$\omega_e x_e(23)/\text{cm}^{-1}$	22.5	8.6	
$g_{22}/\text{cm}^{-1}$	5.7	2.66	
$v_1/\text{cm}^{-1}$	2153	2060	
$v_2/\text{cm}^{-1}$	170	102	
$v_3/\text{cm}^{-1}$	442	475	
Zero-Point $E./\text{cm}^{-1}$	1473	1385	
$\zeta_{12}/\text{cm}^{-1}$	-0.98	-0.97	
$\zeta_{23}/\text{cm}^{-1}$	-0.22	-0.24	
$\Lambda$ -doubling/ $\text{cm}^{-1}$	0.00019	0.00038	
$\mu_e/D^*$	-4.59(4.57)	-4.59 (-4.74)	
$A_{SO}/\text{cm}^{-1} **$	-83	-83	

<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

\*\* Basis sets: Wachters +f (Fe), aug-cc-pVTZ (C, N)

<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、奥田、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, Columbus, Ohio (2004).

<sup>4</sup> 平野、奥田、長嶋、分子構造総合討論会2004、3C09. <sup>5</sup> J. Lie and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2137 (2001). <sup>6</sup> P.M. Sheridan, M. Flory, and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **121**, 8360 (2004).

<sup>7</sup> C.T. Kingston, A.J. Merer, and T.D. Varberg, *J. Mol. Spectr.*, **215**, 106 (2002). <sup>8</sup> P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **121**, 8360 (2004).

<sup>9</sup> D. Lide and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080 (1969).