

## 4D02

### CN基を含む遷移金属化合物の分光定数: CoCN

(筑波大・数理物質<sup>1</sup>, 産総研・グリッド研究センター<sup>2</sup>, 日本ヒューレット・パカード<sup>3</sup>)

奥田(福井) 玲<sup>1, 2, 3</sup>, 平野 恒夫<sup>2</sup>, 長嶋 雲兵<sup>1, 2</sup>

#### 【序】

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<sup>1,2)</sup>。ここでは、CoCN について行った *ab initio* 分子軌道法計算の結果を詳細に述べる。

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が、ごく最近、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。彼らが求めた CN 結合距離  $r_0$  は、1.13133 Å である<sup>3)</sup>。この値は、MgNC、AINC、CN の CN 結合距離、1.169、1.171、1.172 Å に較べて異常に短い。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  $\pi^*$  軌道に入り、その結合距離は長くなるはずである。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精度の高い *ab initio* 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、 $\text{Co}^+$  ( $X^3F$ ) 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。また、今回、Spin-Orbit 相互作用を考慮したより詳細な計算を行った。

今回報告する CoCN についての計算は、実験結果の解釈にとどまらず、解析方法の問題点の提示や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<sup>+</sup>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。また、MR-SDCI 法には、Davidson の補正 (+Q)、Cowan-Griffin の摂動的相対論補正 (+E<sub>rel</sub>) を行い評価した。分光定数は、平衡構造付近のポテンシャル関数を求め、4 次の多項式でフィットし、その展開係数から分光定数を算出した。

全ての分子軌道計算はMOLPROプログラムを用いて行った。MOLPROプログラムの制約上 General Contraction 型の Basis Set を使用できないので、Spin-Orbital 計算においては、segmented 化した Wachters+f の Basis Set を用いた。

### 【結果・考察】

CoCN の Triplet 状態のポテンシャルエネルギー曲線を Fig1 に示す。基底状態は  $^3$  状態で Quintet 状態はそれよりも 21 mHartree、Singlet 状態は 87 mHartree エネルギー的に高い位置にある。

第一励起状態は  $^3$  であり、 $^3$  とのエネルギー差は 3.6 mHartree であり、非常に近接していることがわかる。

$^3$  状態の計算された分光定数を Table1 に示す。

Table1: Molecular Constants of  $^3$

	Calc.	Experiments <sup>3</sup>
$r_e(\text{Co-C})/\text{\AA}$	1.8541	1.8827(7) (r0)
$r_e(\text{C-N})/\text{\AA}$	1.1677	1.1313(10) (r0)
$B_e/\text{cm}^{-1}$	4209.9	
$B_0/\text{cm}^{-1}$	4234.8	4208.827(23)
$D_J/\text{MHz}$	0.00108	0.001451(10)
$\omega_1(\text{C-N})/\text{cm}^{-1}$	2191	
$\omega_2(\text{Co-C-N})/\text{cm}^{-1}$	238	
$\omega_3(\text{Co-C})/\text{cm}^{-1}$	542	
$A_{so}/\text{cm}^{-1}$	-242	-133.3 (assumed)
$^1(\text{C-N})/\text{cm}^{-1}$	2163	
$^2(\text{Co-C-N})/\text{cm}^{-1}$	239	
$^3(\text{Co-C})/\text{cm}^{-1}$	571	~478

第一励起状態を  $^1$  と仮定し、その基底状態とのエネルギー差を  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  と仮定して計算しているが、我々の計算結果では、 $^1$  はエネルギー的に非常に高い位置にあることから、基底状態と相互作用をするのは  $^3$  であるとしたためである。

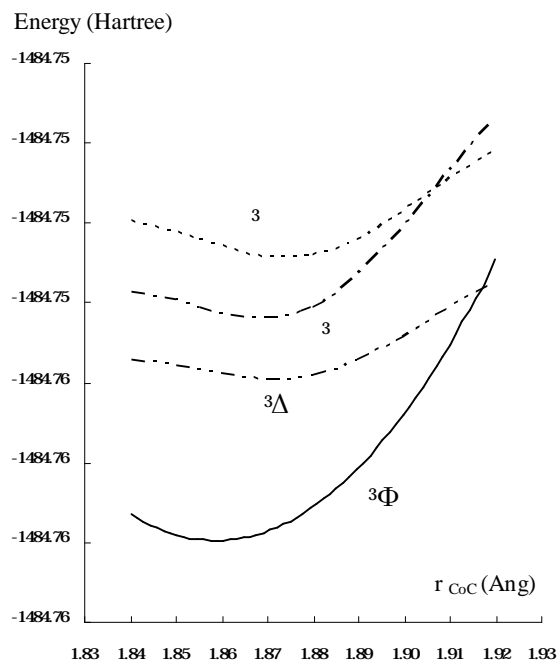


Fig.1. Potential Energy Curves of Triplet State of CoCN

実験で得られた  $B_0$  4208.8MHz<sup>3</sup> と計算値の  $B_e$  4234.8MHz は比較的よい一致を見せている。しかし、 $r_0(\text{C-N})$  の計算値は実験値とは異なり妥当な値となっている。我々は、観測された  $B_v$  から結合距離を導出する過程に問題があるのではないかと考えている。

また今回の我々の  $A_{so}$  の計算結果は実験結果と大きく異なっている。この相違は、Sheridan 等は

<sup>1</sup> 平野恒夫、福井玲、長嶋雲兵、第4回分子分光研究会 (2004). <sup>2</sup> R. Okuda, T. Hirano, and U. Nagashima, *60th International Symposium on Molecular Spectroscopy* (2005). <sup>3</sup> P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys* (2003).