

4D03

FeCO の電子構造、分光定数に関する超高精度 *ab Initio* 分子軌道法計算(産総研グリッド研¹、筑波大数理²) ○長嶋 雲兵^{1,2}, 奥田 玲^{1,2}, 平野 恒夫¹

FeCOは、Feの基底関数の検証や 第一列遷移金属を含むラジカルに関する*ab initio*分子軌道法計算の計算方法の妥当性を確認するためのベンチマークテストとしてよく使われる分子である。何故かといえば従来の計算では野呂たちの 1 例¹⁾を除いて、第 1 励起状態である⁵Σ⁻の方が基底状態の³Σ⁻よりも低いエネルギーを与えているうえに、結合距離に関して実験値を再現できている計算はなかったからである。今回の我々の計算では、2 次元の計算によって基底状態が正しく³Σ⁻であることを再現出来たうえに、さらに結合距離までも実験値を精度よく再現できたので、さらに、3 次元のポテンシャルエネルギー曲面を求めて分光定数を求めてみた。

計算はMOLPRO2003 を用い、2 次元の計算はC_{2v}対称のもとで、3 次元の計算はC_s対称のもとで計算を行った。³Σ⁻に関する 2 次元の計算を例にとって計算方法を説明すると、分子軌道の持つべき擬縮退を正しく取り扱うために、Fe (³F, 3d⁷4s¹) とCO (¹Σ) のそれぞれのMCSCF関数を作っておいてmergeしたものをFeCO全体のMCSCF計算の初期分子軌道として用い、full-valenceのMCSCF計算を行った。これをもとにFeの 3dと 4s、COのπ、π*をactive spaceとするMR-SDCI+Q (Q: Davidsonの補正)、またはMR-ACPFの計算を行った。なお、active spaceから生成する各参照配置において、8σ-10σ軌道からの 1 電子、2 電子励起に関する電子相関も取り込んだ。さらに相対論効果(E_{rel})をCowan-Griffinの摂動論で取込んだ。⁵Σ⁻に関する計算は、³Σ⁻のMCSCF関数を初期分子軌道として用いて同様な多配置の計算を行った。基底関数としては、Fe、C、Oのすべてに対してRoosらのANOを用いた。結果を表1に示す。

表1 FeCO の構造とエネルギー準位： 従来の代表的計算例および実験との比較

				$\Delta E(^5\Sigma^- - ^3\Sigma^-)$
Methods		$r_{\text{FeC}} / \text{\AA}$	$r_{\text{CO}} / \text{\AA}$	/kcal mol ⁻¹
³Σ⁻				
Present				
	MR-ACPF / ANO	1.742	1.157	0.59
	MR-ACPF+E_{rel} / ANO	1.729	1.159	0.97
	MR-SDCI+Q / ANO	1.735	1.158	0.93
	MR-SDCI+Q+E_{rel} / ANO	1.722	1.160	1.21
Noro, et al. ¹⁾	MR-SDCI+Q / CGTF	1.797	1.147	0.42
Ricca, et al. ²⁾	CCSD(T) / cc-pV5Z	1.746	1.158	-0.42
Adamo and Lelj ³⁾	B3LYP / DZ	1.757	1.151	5.5
Exp.				
Vallalta & Leopold ⁴⁾		1.727	1.159	3.25
⁵Σ⁻				
Present				
	MR-ACPF / ANO	1.868	1.151	
	MR-ACPF+E_{rel} / ANO	1.855	1.153	
	MR-SDCI+Q / ANO	1.857	1.151	
	MR-SDCI+Q+E_{rel} / ANO	1.844	1.153	
Noro, et al. ¹⁾	MR-SDCI+Q / CGTF	1.879	1.150	
Ricca, et al. ²⁾	CCSD(T) / cc-pV5Z	1.860	1.149	
Adamo and Lelj ³⁾	B3LYP / DZ	1.900	1.146	

表1から分かるように、今回の計算は、 $^5\Sigma^-$ と $^3\Sigma^-$ のエネルギー準位の差 $\Delta E(^5\Sigma^- - ^3\Sigma^-)$ に対して若干小さめの値を与えているものの、 $^3\Sigma^-$ が基底状態であることを正しく示しており、しかも同時に結合距離までも実験値をよく再現していることが分かる。計算には 8σ (O の lone pair)、 9σ (σ (CO))、 10σ (Fe の $4s$ と σ^* (CO)からなる結合性共有結合軌道)の 3 個の σ 軌道からの電子相関が大切で、これらの軌道からの電子相関を考慮しないと、構造が正しく再現できいことが分かった。なお、 $^5\Sigma^-$ の構造に関しては、実験データがないので確証はないが、 $^3\Sigma^-$ と同じ計算方法で求めているので、 $^5\Sigma^-$ の構造も同じ精度で予測出来ているものと思われる。

表2に $X^3\Sigma^-$ に関する 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面から導いた分光定数をまとめて示した。回転定数 B_0 を誤差 0.2 %で再現しており、遠心力歪定数、赤外振動数などの実験値をよく再現しているため、その他の分光定数も信頼できる値になっているものと思われる。

Table 2 Molecular Constants for $X^3\Sigma^-$ FeCO, derived from the PES at the Level of the MR-SDCI+Q+Erel / [Roos ANO (Fe, C, O)] method^a

	Calc.	Exp. (selected)
$r_e(\text{Fe-C}) / \text{\AA}$	1.7219	
$r_e(\text{C-O}) / \text{\AA}$	1.1599	
$a_e(\text{Fe-C-O})/\text{deg}$	180.0	
B_e/cm^{-1}	0.14619	
B_e/MHz	4382.52	
B_0/MHz	4373 (Error: 0.21 %)	4363.88342(40) ⁵⁾
D_J/kHz	1.11	1.21799(84) ⁵⁾
E_e/Eh	-1384.67301914	
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.000764	
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.000405	
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.000670	
ω_1/cm^{-1}	1973	
ω_2/cm^{-1}	374	
ω_3/cm^{-1}	566	
$\omega_e x_e(11)/\text{cm}^{-1}$	-8.04	
$\omega_e x_e(22)/\text{cm}^{-1}$	1.48	
$\omega_e x_e(33)/\text{cm}^{-1}$	-3.09	
$\omega_e x_e(12)/\text{cm}^{-1}$	-4.44	
$\omega_e x_e(13)/\text{cm}^{-1}$	-3.39	
$\omega_e x_e(23)/\text{cm}^{-1}$	-6.96	
g_{22}/cm^{-1}	-0.87	
v_1/cm^{-1}	1951	1950 ± 10^4 , $1946.47060(12)^6$
v_2/cm^{-1}	372	330 ± 50^4
v_3/cm^{-1}	551	530 ± 10^4
Zero-Point E/ cm^{-1}	1635.3	
$\zeta_{12}/\text{cm}^{-1}$	-0.97	
$\zeta_{23}/\text{cm}^{-1}$	-0.25	
Λ -doubling/ cm^{-1}	0.000152	

^a ω_i : harmonic frequency; v_i : anharmonic frequencies; $\omega_e x_e$ and g_{22} : anharmonicity constants; α_i : rotation-vibration interaction constants; ζ_{ij} : Coriolis coupling constants.

- 1) T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, and H. Matsuyama, *Ther. Chem. Acc.* **104**, 146 (2000).
- 2) A. Ricca and C. W. Bauschlicher, Jr., *Ther. Chem. Acc.* **106**, 314 (2001).
- 3) C. Adamo and F. Leij, *J. Chem. Phys.* **246**, 463 (1995).
- 4) P.W. Villalta and D.G. Leopold, *J. Chem. Phys.* **98**, 7730 (1993)
- 5) K. Tanaka, M. Shirasaka, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6820 (1997).
- 6) K. Tanaka, K. Sakaguchi, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).