

Computational Molecular Spectroscopy: NiCN

(産総研・計算科学¹; 広島大理²; Buppertal Univ., Germany³)○長嶋 雲兵¹, 奥田 玲¹, Per Jensen³, 平野 恒夫^{1,2}

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、CoCN等について、分光学精度の予測を行ってきた。¹⁾

既に、第4回分子分光研究会²⁾および59th International Symposium on Molecular Spectroscopy³⁾、分子構造総合討論会2004⁴⁾、2005⁵⁾などで指摘したように、大振幅変角振動が期待される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_{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 σ^* 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。

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) 基の方であって、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。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

Table 1 CN Bond length (Unit, Å)

	FeNC	CoCN	NiCN
Exp. (r_0)	1.03(8) ⁶⁾	1.1313 ⁷⁾	1.159 ^{8,9)}
<i>ab Initio</i> (r_e) calc. by us	1.182	1.171	1.166
Difference	-0.15	-0.04	-0.007

表2 Molecular constants of ⁵⁸NiCN $\times 2\Delta_i$ MR-SDCI+Q+ E_{rel}

	Calc.	Exp.		Calc.	Exp.
$r_e(\text{Ni-C}) / \text{Å}$	1.8141	1.8292(28) (r_0^a) 1.8293(1) (r_0^b)	$\omega_e x_e(11) / \text{cm}^{-1}$	-17.8	
$r_e(\text{C-N}) / \text{Å}$	1.1665	1.1591(29) (r_0^a) 1.1590(2) (r_0^b)	$\omega_e x_e(22) / \text{cm}^{-1}$	-96.3	
$a_e(\text{Co-C-N}) / \text{deg}$	180.0	180.0	$\omega_e x_e(33) / \text{cm}^{-1}$	0.1	
B_e / cm^{-1}	0.14552	0.143681446(40) ^{b)}	$\omega_e x_e(12) / \text{cm}^{-1}$	-4.2	
B_0 / cm^{-1}	0.14567	0.144638234(56) ^{b)}	$\omega_e x_e(13) / \text{cm}^{-1}$	3.6	
$B_{0,\Omega=5/2} / \text{cm}^{-1}$	0.14559 ^{c)}	0.144443511(53) ^{b)}	$\omega_e x_e(23) / \text{cm}^{-1}$	383.7	
D_j / cm^{-1}	4.49 $\times 10^{-8}$	4.99 $\times 10^{-8}$ ^{a)}	g_{22} / cm^{-1}	96.4	
E_e / Eh	-1612.0269135		$\nu_1(\text{C-N}) / \text{cm}^{-1}$	2161	F.C. inactive ^{a)}
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.00052		$\nu_2(\text{Ni-C-N}) / \text{cm}^{-1}$	251	246.1(16) ^{a)}
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.00072	-0.000712 ^{a)} -0.00074636(4) ^{b)}	$\nu_3(\text{Ni-C}) / \text{cm}^{-1}$	897	501.8(29) ^{a)}
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.00060		Zero-Point E. / cm^{-1}	1699	
$\omega_1(\text{C-N}) / \text{cm}^{-1}$	2199		$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	-0.97	
$\omega_2(\text{Ni-C-N}) / \text{cm}^{-1}$	254		$\zeta_{23} / \text{cm}^{-1}$	-0.23	
$\omega_3(\text{Ni-C}) / \text{cm}^{-1}$	511		A -doubling/ cm^{-1}	0.00018	
			$A_{\text{so}} / \text{cm}^{-1}$	-613	-415.0(ass.) ^{b)}
			μ_e / D	-7.23	
			(Expect. value: -7.56)		
			ϵ (Renner const.)	0.050	

^{a)} (LIF) Kingston, et al. (2002). ^{b)} (MW) Sheridan, et al. (2003). ^{c)} Difference 0.8 %

ど(即ち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。²⁻⁵⁾

前回までにFeNC、⁴ FeCN、⁵ CoCN、⁵に関して報告したが、今回はNiCNの基底状態² Δ に関して、MR-SDCI+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。そのPESからMillsらの摂動論を用いて、² Δ NiCNの回転定数 B_e のみならず、スペクトルから直接出てくる $B_{0,\Omega=5/2}$ を始めとして、種々の分光定数を求めることが出来た。

NiCNの基底状態は² Δ なので、本来Renner-degenerateであるが、Renner定数の計算値は0.050なので、とりあえず、Renner効果は無視して分子定数の計算を行った。表2に3次元PESから摂動論で求めた分子定数を示す。C-N結合距離に関して、計算値1.1665 Å (r_e)と実験値1.1591 Å (r_0)は比較的良く一致しているように見えるが、実験値は r_0 なので、本来は計算値の r_e より長くないといけない筈である。実験⁸⁾でも指摘されているように、 ν_2 と ν_3 のFermi共鳴が極めて強いいため摂動論では扱いきれず、表2の $\omega_e x_e(23)$ や ν_3 など ν_3 に関する分子定数は異常な値になっている。変分法に基づくMORBIDによる解析では、回転振動波動関数の期待値として、 $\langle r(\text{Ni-C}) \rangle_0 = 1.8418 \text{ \AA}$ 、 $\langle r(\text{C-N}) \rangle_0 = 1.7105 \text{ \AA}$ が得られた。これらの値は、それぞれの結合の伸縮振動が励起されない限り種々の振動準位において一定の値を示すこと、および、それぞれ表2に示す平衡結合距離より若干長いこと、など大振幅変角振動を行っているNiCNのNi-C、C-N結合を特徴づけるのに相応しい物理量と看做することができる。

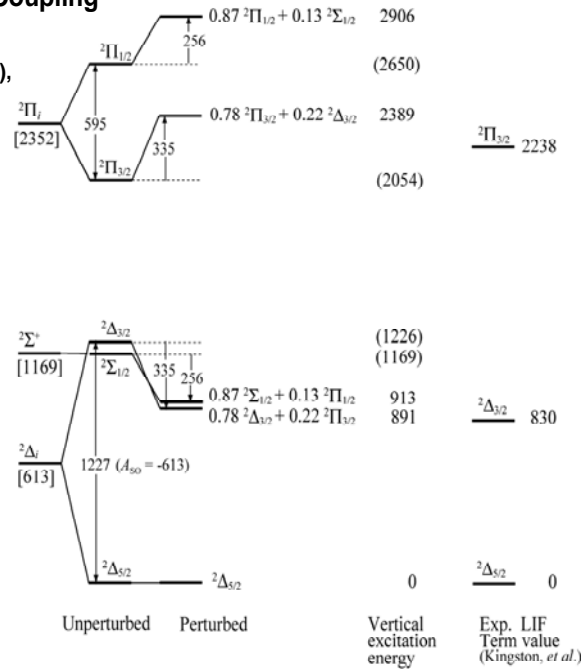
NiCNはSheridanら⁹⁾によれば、Ni-C結合は3d \rightarrow π^* back-bonding を含む predominantly covalentな結合とされているが、本質的には ionic であり、3d \rightarrow π^* backbondingは見られなかった。スピン-軌道結合定数も² Δ の spin-splitting 幅から -415 cm^{-1} と推定されているが、⁹⁾ 実は² $\Delta_{3/2}$ 準位は² $\Pi_{3/2}$ の摂動を受けているので、我々の計算値 -613 cm^{-1} の方が妥当な値であると考えられる。*ab initio*計算で求めたスピン-軌道相互作用スキームを図1に示す。

Fig. 1 ² Δ_i Spin-orbit Coupling

MR-SDCI/[Wachters +f(Ni), aug-cc-pVTZ(C,N)]
Vertical excitation energies:
MR-AQCC/[Roos ANO (Ni), aug-cc-pVTZ(C,N)]

A_{so} for ² Δ_i

Present -613 cm^{-1}
Sheridan, *et al.* (2003) -415 cm^{-1} (assumed)



¹ 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). ² 平野、奥田、長嶋、*第4回分子分光研究会* (2004) 岡山. ³ T. Hirano, R. Fukui, and U. Nagashima, *59th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RF05, Columbus, Ohio (2004). ⁴ 平野、奥田、長嶋、P. Jensen、*分子構造総合討論会2004*, 3C09. ⁵ 平野、奥田、長嶋、P. Jensen、*分子構造総合討論会2005*, 4D01, 4D02. ⁶ J. Lie and P. J. Dagdigan, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2137 (2001). ⁷ P.M. Sheridan, M. Flory, and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **121**, 8360 (2004). ⁸ C.T. Kingston, A.J. Merer, and T.D. Varberg, *J. Mol. Spectr.*, **215**, 106 (2002). ⁹ P.M. Sheridan and L.M. Ziurys, *J. Chem. Phys.*, **121**, 8360 (2004).

