

Computational Molecular Spectroscopy: BrCN<sup>+</sup>(産総研・計算科学<sup>1</sup>; 広島大理<sup>2</sup>; Buppertal Univ., Germany<sup>3</sup>; 九州大学理<sup>4</sup>)○平野 恒夫<sup>1,2</sup>, 長嶋 雲兵<sup>1</sup>, Per Jensen<sup>3</sup>, 中嶋 吉弘<sup>4</sup>, 田中 桂一<sup>4</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、CoCN等について、分光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>、分子構造総合討論会 2004<sup>4)</sup>、2005<sup>5)</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になっていて、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  $\sigma^*$  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。

これらの分子は、第1列遷移金属原子を含むラジカルであるが、遷移金属原子を含まず、かつ重い元素を含むイオン性のラジカルでも、同様な現象が期待される。最近、BrCN<sup>+</sup>に関して中嶋らによってFT Emission Spectrumが観測され<sup>9)</sup>、従来の分光学的取り扱いでは  $r_0 = 1.103(78)$  Åとなるが、第1列遷移金属原子-CN/NCラジカルで見られるような大振幅変角振動をしていることに基づく見かけの値である可能性があり、*ab initio* 分子軌道法による検討が望まれた。

計算はRenner縮退している<sup>2</sup>Π(変角による $C_s$ 構造では、 $1^2A'$ と $1^2A''$ )、および $C_s$ 構造でmixingが予想される $1^2\Sigma$  ( $C_s$ では $2^2A'$ )の3 statesをaverageしたSA-MCSCF軌道をもとに、多配置のSDCI+Q計算を行って3次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を求めた。基底関数としては、Brにはde JongらのVQZ-DK ((21s16p12d2f1g)/[7s6p4d2f1g])を、CとNiにはcc-pVQZを用いた。

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

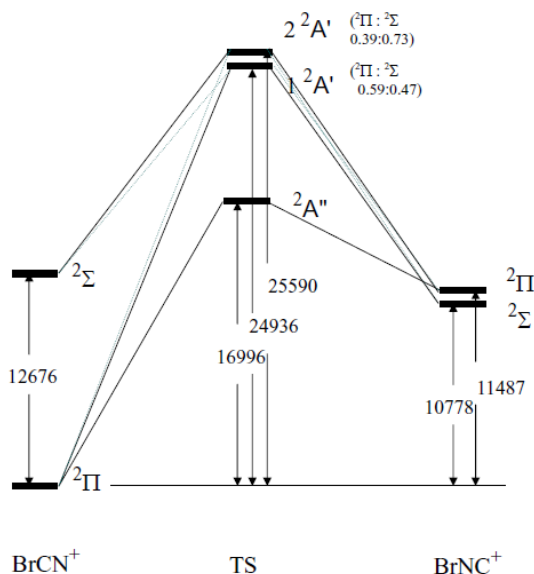


図1 エネルギー準位 (MR-RS2法)

MR-SDCI+Qの active spaceは、Brの4sと4p、およびC, Nの2s, 2pとした。Brを含む分子なので、2次のDouglas-Kroll法(DK)で相対論的効果を取り込んだ。

まず、エネルギー準位の関係を明らかにするため、MR-RS2の計算を行ってみた。図1にその結果を示す。BeCN<sup>+</sup>の基底状態は<sup>2</sup>Πであり、その平衡構造は直線型である。遷移構造TS(結合角Br-C-N = 78°)のすぐ手前で1<sup>2</sup>A'と2<sup>2</sup>A'のavoided crossingが起こり、1<sup>2</sup>A'と2<sup>2</sup>A'の性格が入れ替わることが分かる。

次に、3次元PESを求めて、Millsの2次の摂動論によって分子定数を求めた(表2)。実験との比較は今のところ必ずしもよいとはいえないが、回転定数B<sub>0</sub>(誤差 -0.7%)や遠心力歪定数など、まあまあ的一致がみられる。一方、C-N結合距離に関しては、計算値1.1984 cm<sup>-1</sup> (r<sub>e</sub>)に対して、実験値1.103(78) cm<sup>-1</sup> (r<sub>0</sub>)は短すぎるのが分かる。変角振動の力の定数の計算値0.192 aJ<sup>-1</sup>は、大振幅変角振動の取り扱いが不適切なため「短すぎるr<sub>0</sub>(C-N)」が問題とされているCoCNやNiCNなどでの計算値、それぞれ0.151, 0.170 aJ<sup>-1</sup>、並みの大きさなので、確かに大振幅変角振動を行っており、ここでも第1列遷移金属-CN/NCの場合と同様なことが起こっているものと想像される。なお、Rössleinら<sup>10)</sup>が実験から求めたr<sub>s</sub>(Br-C) = 1.745(7) Å, r<sub>s</sub>(C-N) = 1.195(8) Åは、ここでの計算値r<sub>e</sub>(Br-C)、r<sub>e</sub>(Br-C)と近い値になっている。

目下、変分法によるMORBIDやRENNERプログラムによる解析を実行中である。

**Table 2** Molecular constants<sup>a</sup> of BrCN<sup>+</sup> calculated from the 3-dimensional PES, obtained by the MR-SDCI+Q+E<sub>rel</sub>(DK)/[VQZ-DK (Br), aug-cc-VQZ(C,N)]

	Calc.	Exp <sup>9)</sup>
r <sub>e</sub> (Br-C) / Å	1.7332	1.788(54) (r <sub>0</sub> )
r <sub>e</sub> (N-C) / Å	<b>1.1984</b>	<b>1.103(78)</b> (r <sub>0</sub> )
a <sub>e</sub> (Br-C-N)/deg	180.0	180.0
B <sub>e</sub> /cm <sup>-1</sup>	0.14056	
B <sub>0</sub> /cm <sup>-1</sup>	0.14053	0.141505(32)
E <sub>e</sub> /Eh	-2696.81852786	
D <sub>J</sub> * 10 <sup>8</sup> /cm <sup>-1</sup>	2.66	3.07(17)
α <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	0.00074	
α <sub>2</sub> /cm <sup>-1</sup>	-0.00060	
α <sub>3</sub> /cm <sup>-1</sup>	0.00051	
ω <sub>1</sub> (NC)/cm <sup>-1</sup>	1910	
ω <sub>2</sub> (Br-C-N)/cm <sup>-1</sup>	268	287.24
ω <sub>3</sub> (Br-C)/cm <sup>-1</sup>	636	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (11)/cm <sup>-1</sup>	-0.3	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (22)/cm <sup>-1</sup>	-3.4	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (33)/cm <sup>-1</sup>	-3.4	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (12)/cm <sup>-1</sup>	-2.0	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (13)/cm <sup>-1</sup>	-43.0	
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (23)/cm <sup>-1</sup>	17.4	
g <sub>22</sub> /cm <sup>-1</sup>	4.3	
v <sub>1</sub> /cm <sup>-1</sup>	1886	1905.94 <sup>b</sup>
v <sub>2</sub> /cm <sup>-1</sup>	270	287.2 <sup>c</sup>
v <sub>3</sub> /cm <sup>-1</sup>	625	649.4 <sup>c</sup>
Zero-Point E./cm <sup>-1</sup>	1533	
ζ <sub>12</sub> /cm <sup>-1</sup>	-0.98	
ζ <sub>23</sub> /cm <sup>-1</sup>	-0.20	
Λ-doubling/cm <sup>-1</sup>	0.00016	
Renner ε/cm <sup>-1</sup>	0.178	-0.185229(27)

<sup>a</sup> ω<sub>i</sub>: harmonic frequency; v<sub>i</sub>: anharmonic frequencies; ω<sub>e</sub>x<sub>e</sub> and g<sub>22</sub>: anharmonicity constants; α<sub>i</sub>: rotation-vibration interaction constants; ζ<sub>ij</sub>: Coriolis coupling constants.

<sup>b</sup> Salud, *et al.* 1993 <sup>c</sup> Fulara, Klapstein, *et al.* 1985

<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> Y. Nakashima, T. Ogawa, M. Matsuo, and K. Tanaka, 60<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, MG12, Columbus, Ohio, 2005. <sup>10</sup> M. Rösslein, M.A. Hanratty, J. P. Maier, *Mol. Phys.*, **68**, 823 (1989).