

高精度 *ab initio* 計算に基づく計算分子分光学: FeCN○平野 恒夫¹、奥田 玲¹、長嶋雲兵¹、Per Jensen²¹産業技術総合研究所 計算科学研究部門(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第2)² Bergische Universitaet Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany

第1列遷移金属を含むラジカル類の計算分子分光学の一環として、未知分子FeCNを取り上げ、その3次元ポテンシャル曲面(PES)を高精度な *ab initio*分子軌道法で求め、種々の分子定数を求めたので報告する。^{a)}

PESの計算は、MR-SDCI+Q+E_{rel}/[Roos ANO(Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)]で行った。QはDavidsonの補正、E_{rel}はCowan-Griffin法による相対論効果に基づくエネルギー補正である。得られたPESを結合距離について4次、結合角については6次までの多項式に当てはめて、2次の摂動論および振動・回転の変分法(MORBID)によって分光学定数を求めた。その一部を表1に示す。

実際に分光学で測定されるのは零点振動を含めた分子定数なので、MORBIDによる振動回転の波動関数から期待値を求めると、 $r_0(\text{Fe-C}) = 2.082 \text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{C-N}) = 1.172 \text{ \AA}$ であった。

また、変角振動モードのポテンシャルは shallow なので、分光学実験の解析の際には、予想される大振幅変角振動を露に取り込む必要があることが分かった。また、双極子能率の3次元曲面から、振動スペクトル、回転スペクトルのシミュレーションを行ってみた。

Table 1 Molecular constants of FeCN and FeNC calculated from the 3-dimensional PES, obtained by the MR-SDCI+Q+E_{rel}/[Roos ANO(Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)]

	FeCN		FeNC	
	Calc.	Calc.	Exp. (Lie <i>et al</i>) [*]	
$r_e(\text{Fe-N}) / \text{\AA}$	2.0484	1.9354	2.01 ± 0.05 (r_0)	
$r_e(\text{N-C}) / \text{\AA}$	1.1681	1.1823	1.03 ± 0.05 (r_0)	
$a_e(\text{Fe-N-C}) / \text{deg}$	180.0	180.0	180.0	
B_e / cm^{-1}	0.12389	0.14250		
B_e / MHz	3714.0	4272.2		
$B_{0,\Omega=9/2} / \text{cm}^{-1}$	0.12380	0.14278	0.14447(13)	
E_e / Eh	-1364.1951508	-1364.1941735		
D_J / 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 ± 4.2	
μ_e / D^{**}	-4.59(4.57)	-4.59 (-4.74)		
$A_{\text{SO}} / \text{cm}^{-1} \text{***}$	-83	-83		

^{*} J. Lie and P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2137 (2007)

^{**} As finite electric-field derivative of the MR-SDCI+Q+E_{rel} energy. The MR-SDCI expectation value is in parentheses.

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