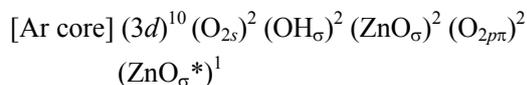


○平野恒夫^{1,2}、長嶋雲兵²¹お茶の水女子大学 (〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1)²産総研ナノシステム研究所 (〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1)

3原子分子 M-OH では、M-O 結合がイオン結合である場合は、M は O 原子から等距離に位置すればよく、OH 基との電子反発のため直線構造をとる。M-O 結合が本質的にイオン結合であっても、そこに共有結合性が加われば、H-OH の場合のように M は O の sp^3 型 lone-pair の上に載るようになるので、曲がった構造になることが期待される。我々は、既に電子基底状態の $^1\Sigma^+$ CsOH と $^6A'$ FeOH について、それぞれ RCCSD(T)_DK3 および MR-SDCI+Q_DK3 レベルの計算を行い、その平衡構造が CsOH では linear¹⁾、FeOH では quasi-linear²⁾であることを明らかにした。ここで、quasi-linear とは変角振動のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) において、直線型の構造の位置に変角振動のゼロ点振動程度の障壁を持つ分子のことをいう。波動関数の解析から CsOH の Cs-O 結合はイオン結合で、¹⁾ FeOH の Fe-O 結合もイオン結合ではあるが若干の共有結合性が認められること²⁾が分かっており、 $4s-4p$ が結合に関与する ZnOH についてはさらに共有結合性の寄与が大きいと予想されるので、MR-SDCI+Q_DK3/[QZP ANO-RCC (Zn, O, H)]レベルの計算を行って PES を定め、その PES に基づいて MORBID プログラムにより振動・回転のシュレーディンガー方程式を解いて、振動・回転に関する知見を求めた。MR-SDCI+Q_DK3 の計算は MOLPRO 2010.1 を使用し、active space は Zn の $4s$ 、 $4p$ と O の $2s$ 、 $2p$ 、H の $1s$ とし、Zn の $3d$ からの動的電子相関も取り込んだ。

ZnOH の電子基底状態は $^2A'$ (直線構造では $^2\Sigma^+$) で、その平衡構造は予想した通り bent 型で、 $r_e(\text{Zn-O}) = 1.8028 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{O-H}) = 0.9606 \text{ \AA}$ 、 $\angle_e(\text{Zn-O-H}) = 114.9^\circ$ であった。かくして、M-OH シリーズとして、平衡構造が linear の $^1\Sigma^+$ CsOH、quasi-linear の $^6A'$ FeOH に、bent 型の $^2A'$ ZnOH が加わり、三つの type が揃ったことになる。なお、それぞれの変角振動の 2 次の力の定数は、0.008、0.086、0.249 aJ なので、この三つの分子は、この順に硬いとはいえ、いずれも大振幅変角振動をしていることが分かる。

電子状態に関して、 $^2A'$ ZnOH の平衡構造において、89%の重みを持つ配置状態関数(CSF)は、



と書けることが分かった。自然軌道(NO)で表した OH_σ 、 ZnO_σ 、 ZnO_σ^* 軌道を等値面で表示すると、Fig. 1 のようになる。 OH_σ 軌道は、水の OH_σ 軌道とほぼ同じなので、ZnOH の OH 結合は通常の共有結合であり、その結合長も水の OH 結合長 ($r_e = 0.9578 \text{ \AA}$) とほぼ同じである。 ZnO_σ 軌道は若干の Zn の $4s$ 軌道と主成分である O の $2p\sigma$ から成る結合性の σ 軌道であり、 ZnO_σ^* は Zn の背後に大きく張り出した反結合性の $4s-4p$ 軌道であって、両者の占有数はそれぞれ 1.96 と 1.00 なの

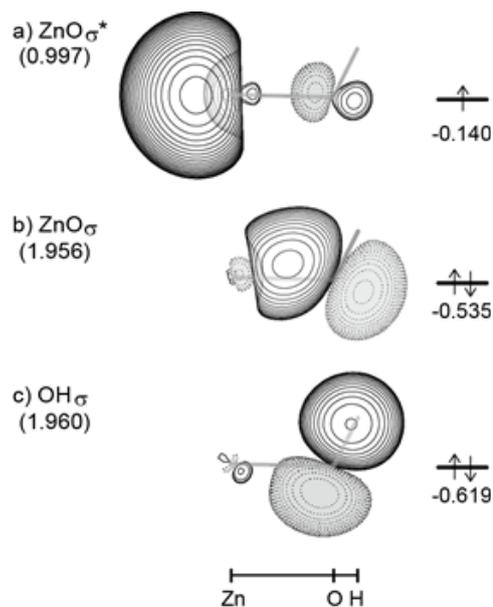


Fig. 1 MR-SDCI_DK3 Natural Orbitals. Occupation numbers are in parentheses, and NO orbital-energies (see ref. 3 for the definition) are under the spin-configuration.

で、Zn-O 結合は、本質的にはイオン結合であるが、かなりの共有結合性をもったイオン結合であると結論できる。共有結合は方向性を持つので、予想通り、金属-酸素イオン結合における共有結合性の多寡が linear (CsOH) か、quasi-linear (FeOH) か、bent (ZnOH) かを決めていることが分かったことになる。また、 ZnO_σ^* 軌道の形から不対電子はほぼ完全に Zn 上に局在していることも分かる。

電子基底状態 $^2A'$ ZnOH の平衡構造における垂直励起エネルギーは、下から 29200 cm^{-1} 、 35540 cm^{-1} で、この二つは平衡構造が直線型である $^2\Pi$ に由来する A' と A'' に相当するが、これらの電子励起状態からの振動・回転-基底状態への摂動は垂直励起エネルギーが極めて大きいので無視してよいことが分かったので、以下の MORBID の計算では、電子基底状態の PES のみを対象にした。

MORBID の解析で、ZnOH の振動・回転の基底状態の構造 (r_0 構造) は $r_0(\text{Zn-O}) = 1.8078\text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{O-H}) = 0.9778\text{ \AA}$ 、 $\angle_0(\text{Zn-O-H}) = 117^\circ$ であり、この r_0 構造から計算した回転定数は実験値⁴⁾と 0.3% の誤差で一致した。ZnOH の振動スペクトルの測定は未だなされていない。OH 伸縮振動、Zn-O-H 変角振動、Zn-O 伸縮振動の調和振動数は、それぞれ 3855 、 695 、 627 cm^{-1} 、また非調和項を含んだ振動数はそれぞれ 3677 、 665 、 616 cm^{-1} と計算された。

一般に、振動と回転を分離したスペクトルとして測定することが出来ないので、変角振動の波動関数は 2 次元以上になる。これを変角に関する 1 次元の座標で表現すると各点は回転に関して平均化された値になるので、調和振動近似の場合でも波動関数は原点に極大値を持たない。すなわち、平衡構造が直線型であっても振動・回転の平均構造は直線からズレて曲がった構造として測定されることになる。例えば、実験に対応する r_0 構造を計算すると、CsOH、FeOH、ZnOH の場合の直線構造からのズレは、それぞれ 17 、 39 、 63 度となる。従って、実験では実測スペクトルの特徴から、linear か quasi-linear か (または bent か) を区別することは容易ではない。しかし、スペクトル解析の初期の段階から計算の出来る Yamada-Winnewisser quasi-linearity parameter⁵⁾ γ_0 を使えば、linear では -1 、quasi-linear では 0 、bent では 1 に近い数値になる筈なので、その区別ができる。MORBID の解析で得られた振動数から γ_0 を計算してみると、確かに linear の CsOH で -1.07 、quasi-linear の FeOH で 0.10 、bent の ZnOH で 0.84 となっており予想通りであった。

終わりに、未測定 of ZnOH の振動スペクトルに対して、Zn の同位体存在比を加味してシミュレートした振動・回転スペクトルを Fig. 2 に示す。

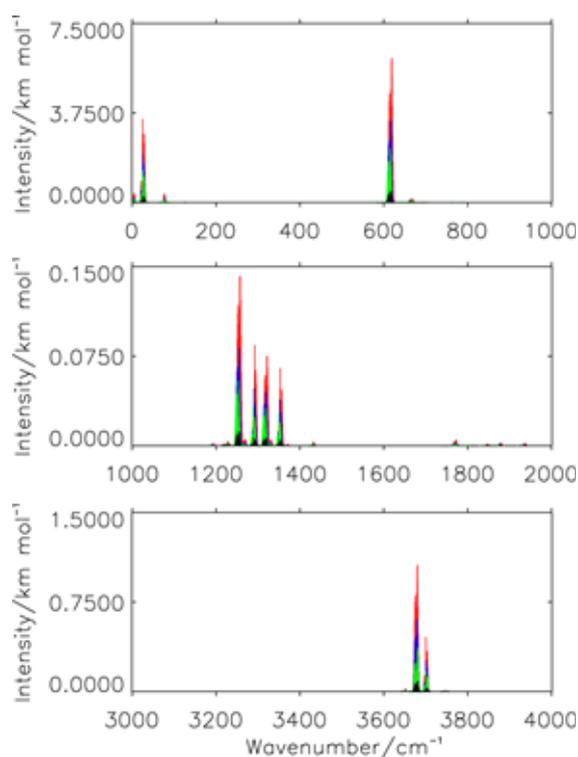


FIG. 2 The predicted infrared spectra of $^{64}\text{ZnOH}$ (red), $^{66}\text{ZnOH}$ (blue), $^{67}\text{ZnOH}$ (black), and $^{68}\text{ZnOH}$ (green) with the Zn isotopes in natural abundance. Note the different ordinate scales.

¹ T. Hirano, V. Derpmann, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **263**, 150 (2010).

² T. Hirano, U. Nagashima, G. Winnewisser, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **132**, 094303 (2010).

³ MOLPRO Manual および T. Hirano, M. Amano, Y. Mitsui, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **243**, 267 (2007).

⁴ L. N. Zack, M. Sun, M. Bucchino, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1542 (2012).

⁵ K. Yamada, M. Winnewisser, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 139 (1976).