

PtCO, Ar-PtCO に関する理論的研究

(北大院理) ○武次ゆり子、野呂武司、武次徹也

A highly correlated coupled cluster method with single and double excitations with perturbative triple excitations (CCSD(T)) is used to predict molecular structures and vibrational frequencies for the electronic ground state $^1\Sigma^+$ of PtCO and Ar-PtCO. The relativistic effects are included by using the 3rd-order Douglas-Kroll relativistic one-electron integrals. In the CCSD calculations, the excitations from inner-shell orbitals are taken into account explicitly. The comparison of calculated and experimental results for PtCO indicates that the CCSD(T) method in conjunction with the suitable relativistic basis sets provides satisfactory predictions as to bond lengths and frequencies. The possibility of the existence of Ar-PtCO in argon matrix is also discussed.

【序】 10 族金属モノカルボニル化合物 (NiCO, PdCO, PtCO) は様々な触媒反応の基本ともいえる化合物であるが、これまでに充分精密な理論計算が行われているとは言い難い。本研究では、相対論と電子相関を適切に考慮した全電子精密計算により PtCO のポテンシャル曲面の作成、構造決定及び振動数解析を行い、実験値との比較を行った。またアルゴンマトリックス法により測定された実験値との比較のため Ar-PtCO についても同様に計算を行った。

【計算方法】 PtCO, Ar-PtCO に対し、CCSD(T)レベルにて構造最適化及び振動数解析を行った。相対論効果は 3 次の Douglas-Kroll 法により考慮した。CCSD 計算では Pt 原子については 5s, 5p, 5d, 6s 軌道、Ar 原子については 2s, 2p, 3s, 3p 軌道、C, O 原子については 1s, 2s, 2p 軌道からの内殻励起を含めた。Ar-PtCO については Pt 原子と CO との基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)補正も併せて行った。Pt 及び Ar 原子の基底関数については、3 次の Douglas-Kroll 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を内殻励起を表現できるように縮約し、関谷らの分極関数を加えたものを用いた。C, O 原子については関谷らの segmented quadruple zeta + polarization 基底を用いた。詳細を以下に示す。

Pt	(23,23,23,23,23,1,1,1,1/23,23,23,23,2,1,1,1/11,11,11,1,1,1/10,4,2/2)
C	(6,1,1,1,1,1/3,1,1,1,1/2,1,1/2,1/2)
O	(6,1,1,1,1,1/3,1,1,1,1/2,1,1/2,1/2)
Ar	(12,12,12,1,1,1,1/6,6,1,1,1,1,1/2,1,1,1,1/1,1,1/1,1)

さらに、PtCO に対して平衡構造近傍の 3 次元ポテンシャル曲面を作成し、非調和効果を考慮した振動回転準位を求めた。電子状態計算は MOLPRO を用いて行い、分光定数は RVIB3 を用いて求めた。本解析は現在進行中であり、結果については当日報告する。

比較の為に DFT 法(mpwpw91)による構造最適化及び基準振動解析を行った。計算には Gaussian03 を用いた。基底関数は C, O, Ar については aug-cc-pVTZ を用い、Pt には Stuttgart/Köln の有効内殻ポテンシャルを用いた。

【結果と考察】 計算により得られた構造及び実験報告値（光源変調型マイクロ波分光器 (mmW)[1], フーリエ変換マイクロ波分光器(FTMW)[2], 赤外吸収分光 (Ar-matrix IR) [3], 光電子分光法(PE)[4])を **Table 1** に示す。今回の相対論を考慮した CCSD(T)計算による PtCO の構造は実験値をよく再現している。振動数の計算値と実験値を **Table 2** に示す。mmW による PtCO の分子定数は FTMW で報告されているものに非常に近いが、Pt-C-O 変角振動の振動数 (420cm^{-1}) は IR(Ar-matrix)による 916.8cm^{-1} と大きく異なっている。山崎らは、IR(Ar-matrix)により報告されている ν_2 は $2\nu_2$ に相当する可能性があるとは指摘している[8]。一方、MPWPW91 計算によると、PtCO における $\nu(\text{PtCO})$ は Ar が結合することにより 400.5cm^{-1} から 440.6cm^{-1} へ約 10% 青方遷移する。Ar-PtCO 分子の $2\nu_2$ の計算値は 881cm^{-1} であり、IR(Ar-matrix)で検出されたと推定される $2\nu_2$ は ArPtCO 分子に帰属する仮説を立てることができる。

Table 1. Geometrical parameters (in Å) for PtCO.

method	$r(\text{PtC})$	$r(\text{CO})$	Comments	
r_e	1.76249(42)	1.14662(59)	FTMW	[1]
$r_e(\text{est})$	1.76046	1.14354	FTMW	[1]
r_e	1.758	1.1450	CCSD(T)	[this work]
r_e	1.767	1.159	DFT(MPWPW91)	[this work]

Table 2. Harmonic frequencies (in cm^{-1}) for PtCO and Ar-PtCO calculated at the MPWPW91 level. Experimental fundamentals for PtCO by mmW [1], FTMW[2], matrix isolation method [3] and PE [4] are also given.

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PtC})$	$\nu(\text{PtCO})$	$\nu(\text{NgPt})$	$\nu(\text{Ng-PtCO})$	Method	Ref.
PtCO	2097.6	611.4	430.2			CCSD(T)	This work
PtCO	2052.2	598.5	400.5			MPWPW91	This work
Ar-PtCO	2051.5	584.3	440.6	153.1	63.4	MPWPW91	This work
PtCO		600	420			mmW	[1]
PtCO		605				FTMW	[2]
PtCO	2052	581	917			Ar-matrix IR	[3]
PtCO	2040	550	360			PE	[4]

【参考文献】

- [1] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 150 (2004).
 [2] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9659 (2001).
 [3] L. Manceron, B. Tremblay, M. E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3750 (2000).
 [4] B. Chatterjee, F. A. Akin, M. Moskovis, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7234 (1973).