

特別講演 1

Computational Molecular Spectroscopy: 新領域の開拓を目指して

(お茶の水女子大学、産総研計算科学部門, Wuppertal 大学)
○平野 恒夫、長嶋 雲兵、Per Jensen

計算分子分光学 (Computational Molecular Spectroscopy)¹⁾ とは、化学の論理 (= 第一原理) に基づいて、分子の構造・物性を予測し、理解しようとする新しい分野である。従来、分子分光学といえば、実験科学であり、量子化学は多くの情報を提供してきたとはいえ「助っ人」的な存在であった。5-6 年前迄の量子化学計算の精度では、それもやむを得ないことであったが、今や分子分光学にとって十分な精度でポテンシャルエネルギー曲面を計算できるようになって、実験分子分光学から得られる筈の情報までも理論的に提供できるようになった。Wuppertal 大学(ドイツ)の Per Jensen、NRC(カナダ)の Philip Bunker、それに私どものグループが進められている。

MgNC の同定^{2,3)}に始まって、その基底状態や励起状態の高精度な *ab initio* 計算で know-how を蓄積したあと、我々は FeC⁴⁾、FeS、FeN、FeOH、FeCO、CoCO、CoH、NCS、FeNC⁵⁾、FeCN、CoCN、NiCN など多くの分子に関して「分光精度」の計算を行って、その分子定数を予測してきた。また、必要があれば、未知分子の振動スペクトルそのものの予測も行ってきた。今回は、新規星間分子の候補として有望な FeNC と FeCN (未知分子)、および NCS について述べることにする。また、CoH、CoCN を例として、遷移金属ラジカルの high-spin/low-spin の問題についても議論する。

1) FeNC⁶⁾ および FeCN

Fe は Mg について宇宙の元素存在比の高い元素なので、FeNC、FeCN は FeCO とともにその存在が期待される分子である。

そこで、FeNC およびその異性体である FeCN の電子基底状態⁶⁾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、

Table 1 Molecular constants⁵⁾ 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. ⁵⁾	Exp. ⁶⁾
$r_e(\text{Fe-N}) / \text{\AA}$	2.0484	1.9354	2.01 ± 0.05 (r_0)
$r_e(\text{N-C}) / \text{\AA}$	1.1681	1.1823	1.03 ± 0.08 (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
$\omega_e x_e(11) / \text{cm}^{-1}$	-12.9	-11.8	
$\omega_e x_e(22) / \text{cm}^{-1}$	-5.9	-4.0	
$\omega_e x_e(33) / \text{cm}^{-1}$	-1.5	-3.7	
$\omega_e x_e(12) / \text{cm}^{-1}$	-3.5	-4.9	
$\omega_e x_e(13) / \text{cm}^{-1}$	5.6	-3.7	
$\omega_e x_e(23) / \text{cm}^{-1}$	22.5	8.6	
g_{22} / cm^{-1}	5.7	2.66	
v_1 / cm^{-1}	2153	2060	
v_2 / cm^{-1}	170	102	
v_3 / cm^{-1}	442	475	
Zero-Point E_e / cm^{-1}	1473	1385	
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	-0.98	-0.97	
$\zeta_{23} / \text{cm}^{-1}$	-0.22	-0.24	
Λ -doubling / cm^{-1}	0.00019	0.00038	
μ_e / D	-4.59(-4.57)	-4.59(-4.74)	
A_{SO} / cm^{-1}	-83	-83	

* Obtained as the finite electric field derivative of the energy, and expectation value in parentheses.

⁶Δ 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 $B_{0,\Omega=9/2}$ を始めとして、種々の分光定数を求めることができた。表 1 にその結果を示す。

FeCN と FeNC の基底状態の平衡構造に対するエネルギー値の差は 215 cm^{-1} (0.61 kcal/mol) で、FeCN の方が低かった。FeNC の場合と違って、FeCN については実験の報告がないので実験値との比較はできないが、FeCN に関する計算結果も分子分光実験サイドに対して十分な精度の予測になっているものと考えられる。

FeNC の CN 結合の実験値 ($r_0(\text{C-N}) = 1.03(8) \text{ \AA}$)⁶⁾ は、化学の常識に照らしても、また我々の *ab initio* 計算値 ($r_e = 1.182 \text{ \AA}$) に比較しても短すぎる。また、*ab initio* PES に基づいて MORBID (変分法) で求めた $r_0(\text{C-N})$ は、 1.187 \AA であった。実は、FeNC に限らず CoCN、NiCN などの大振幅変角振動をする分子に関しても「短すぎる CN 結合距離」が報告されているが、その原因は、実験で求まる isotopomers に関する回転定数から r_0 を導出する際の取り扱い方が不適切であることによる。単に Quasi-linear な分子であると片付けるのではなくて、37 年前の記憶⁷⁾ を新たにして「物理的に意味のある」結合距離を導く方法を考え出す必要があるであろう。

2) NCS

NCS は、1958 年以来、多くの実験結果が報告されているにもかかわらず、平衡結合距離の決まっていない珍しい分子である。また、等電子分子である OCS や、親分子である HNCS は星間分子として既に観測されている。

表 2 に、Core-valence の電子相関まで取り込んだ Full-valence

の MR-SDCI による 3次元ポテンシャルエネルギー曲面から求めた回転定数を示した。isotopomers に関する回転定数を含めて天竺ら^{8,9)} の実験値をよく再現していることがわかる。したがって、我々の計算で求めた平衡結合距離 $r_e(\text{N-C}) = 1.1784 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-S}) = 1.6320 \text{ \AA}$ も正しい値であると考えることが出来る。なお、この平衡結合距離は、天竺ら⁹⁾ が B_0 の実験値から導出した $r_0(\text{N-C}) = 1.1805 \text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{C-S}) = 1.6321 \text{ \AA}$ と比較しても妥当な値である。NCS は、HNCS の光分解で生成する分子なので、親分子 HNCS の観測された分子雲で探索する意義は大きい。

Table 2 NCS predicted at the level of MR-SDCI+Q (Core-valence, full-valence)/[aug-cc-pCV(Q+d)Z (S), aug-cc-pCVQZ (N, C)]

	B_e^a /MHz	B_0 /MHZ	Exp. B_0 / MHz
$X^2\Pi \text{ NC}^{32}\text{S}$	6115.2	6104.7	6106.62162(25) ^{b)}
$X^2\Pi \text{ NC}^{34}\text{S}$	5971.0	5960.4	5962.83176(79) ^{c)}

^{a)} $r_e(\text{N-C}) = 1.1784 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-S}) = 1.6320 \text{ \AA}$

^{b)} T. Amano and T. Amano (1991)⁸⁾

^{c)} A. Maeda, H. Habara, and A. Amano (2003)⁹⁾

3) High-spin/low-spin問題: CoH およびCoCN

CoH および CoCN の計算を通して、High-spin/low-spin 問題における決定的に重要な要因は動的電子相関であり、自然軌道を詳察することによって、High-spin/low-spin 状態の電子構造を説明することが出来た。

¹⁾ *Computational Molecular Spectroscopy*, ed. P. Jensen and P. Bunker (John Wiley, Chichester, 2000).

²⁾ K. Ishii, T. Hirano, U. Nagashima, B. Weis, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **410**, L43 (1993).

³⁾ K. Kawaguchi, E. Kagi, T. Hirano, S. Takano, and S. Saito, *Astrophys. J.*, **406**, L39, (1993).

⁴⁾ S. S. Itono, T. Taketsugu, T. Hirano, U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **115**, 11213 (2001).

⁵⁾ T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, V. Špirko, and P. Jensen, *J. Mol. Spectroscopy*, **236**, 234 (2006).

⁶⁾ J. Lie and P.J. Dagdigan, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2137 (2001).

⁷⁾ D. Lide and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080 (1969).

⁸⁾ T. Amano and T. Amano, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2275 (1991).

⁹⁾ A. Maeda, H. Habara, and T. Amano, *58th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, RG03, (2003); to be published in *Mol. Phys.*

¹⁰⁾ CoH: M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, T. Hirano, *J. Chem. Phys.* (2007), in press.

¹¹⁾ CoCN: T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* (2007) in press.