

HCO⁺ の計算分子分光学: どこまで実験に迫れるか?

(計算科学振興財団^a、お茶大理^b) ○長嶋雲兵^a、平野恒夫^b

Computational Molecular Spectroscopy of HCO⁺:

How accurately we can complement experiments?

(FOCUS^a, Ochanomizu Univ.^b) ○Umpei Nagashima^a, Tsuneo Hirano^b

1970年にKlemperer¹⁾によってX-ogenの担い手として同定されたHCO⁺には、天竺ら²⁾、岡ら³⁾の報告を含めて、数多くの測定がなされている。Saykerlyら⁴⁾によって、6個の同位体異性体に関する B_0 の値も報告されている。*Ab initio*計算もなされているが、今回、「直線分子の変角振動は直線構造を中心にして起こっているが、観測すると曲がって見える」という我々の主張⁵⁾に関連して、3Dポテンシャルエネルギー曲面(PES)をcore-valenceRCCSD(T)/aug-cc-pCV5Zレベルの計算で求めて、2次摂動論(Surfit)およびDVR3Dで解析を行った。

HCO⁺の平衡構造に関して、Surfitにより、 $r_e(\text{H-C}) = 1.0915 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1057 \text{ \AA}$ 、 $\angle_e(\text{H-C-O}) = 180^\circ$ 、 $B_e = 44841.1 \text{ MHz}$ 、 $\omega_1 = 3228 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_2 = 847 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_3 = 2217 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_1 = 3089 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_2 = 832 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 2189 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。また、HCO⁺の回転定数 B_0 に関しては、実験値 44594.4282 MHz^2 に対して、Surfitで 44588.32 MHz (誤差 -0.014%)、DVR3Dで 44594.56 MHz (誤差 0.0003%)となったので、極めて精度の高い3D PESが得られていることが分かる。

Surfitで、3D PESを、 $r(\text{H-C})$ 、 $r(\text{C-O})$ 、結合角に関して、5, 5, 6次の多項式でフィットして解析した結果の一部を表1に示す。

3D PESから、DVR3Dで振動・回転の波動関数を求めて、その波動関数から種々の振動回転準

表1 HCO⁺ 同位体異性体の分子定数(Surfit)

	HCO ⁺	DCO ⁺	H- ¹³ C- ¹⁶ O ⁺	H- ¹² C- ¹⁸ O ⁺	D- ¹³ C- ¹⁶ O ⁺	D- ¹² C- ¹⁸ O ⁺
B_e / MHz	44841.13	36198.95	43613.91	42811.81	35540.70	34581.22
B_0 / MHz	44588.32	36016.81	43371.30	42575.32	35363.75	34410.89
$B_{0,\text{Exp.}}^{4)} / \text{MHz}$	44594.429	36019.677	43377.165	42581.079	35366.607	34413.697
%Error	-0.014	-0.008	-0.014	-0.014	-0.008	-0.008
D_J / MHz	0.0814	0.0543	0.0771	0.0743	0.0521	0.0493
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.0124	0.0114	0.0114	0.0116	0.0108	0.0109
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.0029	-0.0033	-0.0025	-0.0027	-0.0030	-0.0031
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.0102	0.0072	0.0099	0.0096	0.0070	0.0067
$\omega_1 / \text{cm}^{-1}$	3228	2657	3205	3224	2604	2631
$\omega_2 / \text{cm}^{-1}$	847	678	839	845	668	676
$\omega_3 / \text{cm}^{-1}$	2217	1938	2182	2164	1931	1905
ν_1 / cm^{-1}	3089	2589	3066	3084	2537	2562
ν_2 / cm^{-1}	832	669	825	830	659	666
ν_3 / cm^{-1}	2189	1906	2155	2138	1899	1876
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	0.997	-0.963	0.995	0.996	-0.968	-0.971
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	0.079	-0.269	0.097	0.087	-0.253	-0.238
$\Lambda\text{-doubl.}/\text{cm}^{-1}$	0.00686	0.00559	0.00655	0.00627	0.00546	0.00512

位と、回転定数 B_v を求めた結果を表 2 に示す。 B_v の実験値を極めて良い精度で再現している。

DVR3Dによる波動関数から求めた期待値を表 3 に示す。表 2 に較べて若干 B_0 実験値の再現性が劣るのは、DVR3D の波動関数 φ は与えられた格子点の上にはかないために、波動関数の tail 部分の積分が出来ないためである。直線構造からのズレの角 $\bar{\rho}$ の期待値が、non-zero の値になっていることに注目して欲しい。ここでは、実験値の B_0 に対応する期待値 $(B_0+C_0)/2$ は、各格子点の geometry から求めた主軸系慣性能率 I の逆数の平均値 $\langle 1/I \rangle$ として求めてある。

従来、分光学では、直線分子の r_0 構造や r_s 構造を 2 個の同位体異性体の B_0 値から $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定して求めてきた。直線分子であるから、直線構造を中心にして変角振動を行っている筈だという理由によるものと推測する。実は、その通りであるが、変角振動の 2 重縮退のために、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 > 0$ として「観測」されている筈であるというのが、我々の見解である。 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ を変数として、3 個またはそれ以上の同位体異性体の B_0 値があれば、3 個の構造パラメーターが求まる。従来の分光学の定説が正しければ、答えとして $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ が得られる筈である。

しかし、表 3 に引用した B_0 の実験値を使って試みると、H-C-O 群で $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 12.5^\circ$ 、D-C-O 群で $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 9.8^\circ$ が得られた。表 3 の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ と近い値である。なお、従来のように、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を前提にして求めた結合長は、「主軸への投影長」の期待値とよく一致することが分かった。

表 2 振動回転準位と回転定数 (DVR3D)

State	Term value (cm ⁻¹)	B_v (MHz)	%Error
(0,0,0)	0.0	44594.56	0.0003
(0,1 ¹ ,0)	832.3	44677.35	0.0008
(0,2 ⁰ ,0)	1644.4	44768.12	0.0003
(0,2 ² ,0)	1669.1		
(0,3 ¹ ,0)	2464.0	44851.70	0.0006
(0,4 ⁰ ,0)	3263.7	44928.84	-0.0341
(0,4 ² ,0)	3288.2		
(0,0,1)	2186.4	44302.71	0.0065
(0,0,2)	4350.2	44001.94	-0.0049
(0,0,3)	6486.1	43679.90	
(0,0,4)	8586.0	43324.08	
(0,1 ¹ ,1)	3019.0	44376.36	0.0043
(0,2 ⁰ ,1)	3830.8	44458.25	0.0036
(0,2 ² ,1)	3855.7		
(0,3 ¹ ,1)	4649.8	44524.66	0.0411
(0,1 ¹ ,2)	5182.7	44069.11	
(0,1 ¹ ,3)	7317.7	43830.30	
(0,1 ¹ ,4)	9415.6	44724.46	
(1,0,0)	3088.4	44237.38	-0.0071
(1,1 ¹ ,0)	3896.7	44344.17	0.0107
(1,2 ⁰ ,0)	4684.8	44460.68	0.0235
(1,2 ² ,0)	4708.9		
(1,0,1)	5245.2	43965.75	0.0019
(2,0,0)	6072.6	43953.49	0.0636

表 3 Expectation values for (0,0⁰,0) states, over DVR3D wavefunction^{a)}

Isotopologue	$\langle r_{12} \rangle_0$	$\langle r_{23} \rangle_0$	$\langle r_{12,proj} \rangle_0$	$\langle r_{23,proj} \rangle_0$	$\langle \bar{\rho} \rangle_0$ ($\delta \bar{\rho}$)	$(B_0+C_0)/2$	Exp. B_0	%error
H ¹² C ¹⁶ O	1.1102	1.1103	1.0942	1.1096	11.0(5.5)	44527.24	44594.4282	-0.15
H ¹³ C ¹⁶ O	1.1102	1.1102	1.0940	1.1096	10.9(5.5)	43312.92	43377.165	-0.15
H ¹² C ¹⁸ O	1.1101	1.1102	1.0940	1.1096	11.0(5.5)	42519.51	42581.079	-0.15
D ¹² C ¹⁶ O	1.1051	1.1102	1.0952	1.1088	9.9(4.9)	35967.98	36019.677	-0.14
D ¹³ C ¹⁶ O	1.1050	1.1101	1.0950	1.1088	9.8(4.9)	35315.79	35366.607	-0.14
D ¹² C ¹⁸ O	1.1050	1.1101	1.0950	1.1088	9.8(4.9)	34366.08	34413.697	-0.14

^{a)} r_{12} : $r(\text{H-C})$, r_{23} : $r(\text{C-O})$. Units: Bond-length (Å), angle (degrees).

¹⁾ W. Klemperer, Nature **227**, 1230 (1970). ²⁾ T. Hirao, S. Yu, T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, **248**, 26 (2008).

³⁾ C.F. Neese, P.S. Kreymin, T. Oka, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9899 (2013). ⁴⁾ R.C. Woods, R.J. Saykally et al., *J. Chme. Phys.*, **75**, 4256 (1981). ⁵⁾ T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35-47 (2015).