

(産総研グリッド研^a・お茶大理^b・筑波大数理^c) ○平野 恒夫^{a,b}・糸野 幸子^b・
小鷹 恵利香^b・三井 由香里^b・天野 倫子^b・福井 玲^c・長嶋 雲兵^a

高精度な *ab initio* 分子軌道法による理論計算は、未知分子の理論的予測、実験サイドへの相補的な示唆などの面で重要である。もし、分子分光実験に匹敵する精度の *ab initio* 分子軌道法計算が可能となれば、実験に先駆けて、観測されるであろうスペクトルのシミュレーションが出来るし、実験では得がたい情報、例えば電子状態の帰属、双極子能率、遷移双極子能率、Renner 定数などを得る事もできる。かかる分野を、我々は Computational Molecular Spectroscopy と呼ぶ。

ここでは、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法によって、いかに精度よく分子分光定数を予測できるかに関して、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoHなど、我々のグループで手掛けてきた例を挙げて、議論する。これらの計算は、ほとんど全ての場合、多配置の SDCI または ACPF 法で行ったものであるが、分子分光で要求される精度を出すために工夫した点、注意すべき点について述べるとともに、core-valence 電子相関や、相対論的補正の必要性についても議論することにする。

1) MgNC/MgCN

我々の分光学的精度を目指した計算は、Guélin らが IRC +10216 で観測した星間分子の未同定ライン¹を、MgNC によるものと帰属することに成功したことに始まった。^{2,3} 実験³と同時進行で進められた計算²では表1に示すように、回転定数 B_0 を 0.04 % の誤差で予測することができた。

また、MgNCの励起状態 $a^2\Pi$ のLIFスペクトルの実測⁴と計算(MR-SDCI+Q/[TZ3P1f (Mg), aug-cc-pVQZ (N and C)])⁵の比較から、Renner定数 ϵ は 0.259 (実験では 0.05) であること、および図1に示すように、実験で $\mu\Pi_{1/2}$, $\mu\Pi_{3/2}$ と帰属されたラインは $\kappa\Pi_{1/2}$, $\kappa\Pi_{3/2}$ の間違いであることを明らかにした。振動数の予測精度は数 cm^{-1} であり、スピン-軌道相互作用定数 A_{SO} も 34.9 (実測 36.926) cm^{-1} と、精度よく求まった。

2) NCS

Renner効果でよく知られているNCOと等電子であるNCSについては、 B_0 はよく知られているものの、結合距離については実験値がなかった。また、従来のかかなり高度な多配置CIの計算でも、 B_0 の誤差は0.8 %もあった。ごく最近の我々の計算⁶でも、core-valenceの電子相関を無視する限り、誤差をこれ以上小さく出来なかったが、core-valenceの電子相関を取り込んだ大規模な計算(MR-SDCI+Q/[aug-cc-pCV(Q+d)Z (S), aug-cc-pCVQZ (N, C)])を行ったところ、NC³²SおよびNC³⁴Sの B_0 を誤差0.03 %で再現し、 $r_e(\text{N-C})=1.1784 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-S})=1.6320 \text{ \AA}$ と決定することができた。⁶

Table 1 MgNC ($X^2\Sigma^+$)

	ACPF/TZ2p+f (core-valence) ^a	Microwave exp. (Kagi, et al. ^b)
B_0 /MHz	5969.3	5966.8969
D_J /MHz	0.0029	0.0042338
ω_2 / cm^{-1}	90.4	86
α_2^B /MHz	-78.5	-70.2

a) Ref. 2; b) Ref. 3

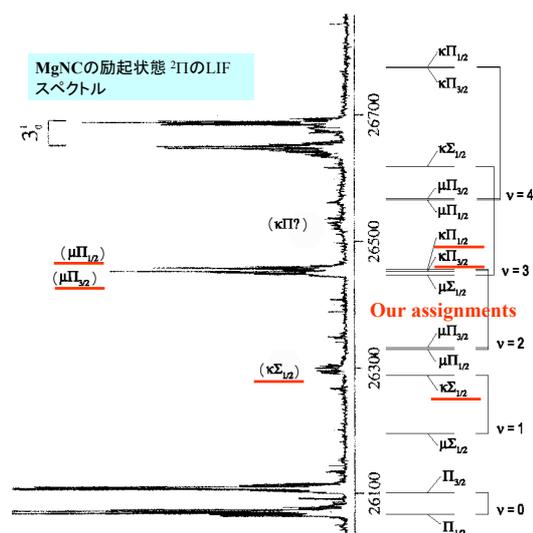


Figure 1 MgNC $a^2\Pi$

3) Fe を含むラジカル

Feを含むラジカルは、開殻系であり、かつ3d軌道の擬縮退が多かれ少なかれ残っている場合が多いので、低い位置に沢山の励起状態があって、その電子状態および分子構造を分光精度で計算することは困難であった。我々は、未知星間分子からの興味で、これまで FeC、FeN、FeS、FeCN、FeNC について *ab Initio* 分子軌道計算を行い、MCSCF 軌道を State-averaged MCSCF 法で正しく作り上げることによって、MR-SDCI+Q または MR-ACPF 法の計算で、基底状態および低い励起状態の分子定数や電子構造を分光学実験に耐える精度で予測することに成功した。例として回転定数の計算値を表 2 に示す。分光精度を出すには、相対論的な補正が必要で、

その効果としては結合距離が 0.005 Å 程度短くなる。これだけの精度で計算できると、例えば、表 2 で 3 % の誤差を示す FeC の $3^3\Delta$ では、この状態には強い摂動が掛かっていることを示唆している、と読み取ることが出来る。

双極子能率 μ の計算であるが、これらの Post Hartree Fock 計算ではエネルギー的には最適化されるものの、波動関数自体は必ずしもそうでもなく、例えば FeC の基底状態 $3^3\Delta$ の μ の期待値としての値は 1.30 D (MR-SDCI) であるが、エネルギーの電場微分として μ を求めると、MR-SDCI+Q+Erel で 2.24 D⁷ となり、実測値 2.36 D⁸ とよく一致した。

スピン-軌道相互作用の計算の例として FeC の場合⁷ を図 2 に示す。この結果は電子状態間の摂動を考える上で実験に貢献し、計算で予測した $A_{SO} = -180.7 \text{ cm}^{-1}$ は、正しい実験値 -179.89 cm^{-1} を導く切っ掛けとなった。

また、FeCO に関しては、MR-SDCI+Q + E_{rel} (相対論補正)、MR-ACPF+ E_{rel} 法により、初めて正しく基底状態 $3^3\Sigma$ を励起状態 $5^3\Sigma$ より低く算出するとともに、結合距離の実測値を再現することができた。⁹

4) Co を含むラジカル

CoN、CoF、CoCN/CoNC について計算中であり、CoH に関しては今回の分子構造総合討論会で別報として発表する。

Table 2 Rotational Constants (B_0)

		Unit in cm^{-1}		
		Exp.	Our Calc.	Previous Calcs.
FeN	$1^2\Delta_{5/2}$	0.602793(17)	0.60284 (0.0%)	DFT 0.5693 (-5.6%)
		0.60280246(25)		DFT 0.6099 (1.2%)
FeS	$1^2\Delta_1$	0.20368	0.20246 (0.6%)	MR-ACPF 0.1911 (-6.2%) DFT 0.2011 (-1.3%)
FeC	$1^3\Delta_1$	0.67291212(6)	0.66966 (-0.5%)	MR-SDCI 0.6754 (0.4%) MR-SDCI 0.6623 (-1.6%)
		$2^3\Delta_3$		0.55321(15) 0.5521(10)
	$3^3\Delta_2$	0.5954 0.59285(6) Strong perturbation from nearby $1^1\Delta$	0.57498 (-3.0%)	MR-SDCI 0.668 (3.7%)
	$4^3\Delta_2$	0.56442(15)	0.56153 (-0.5%)	MR-SDCI 0.5417 (-4.0%)

→ The error of predicted B_0 : 0.5 – 0.6 %

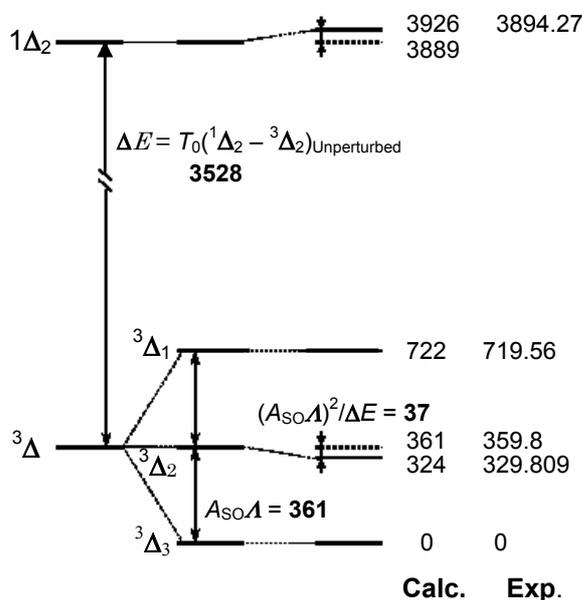


Figure 2 Spin-Orbit Interaction for FeC (Ref. 7)
(Unit in cm^{-1})

1) M. Guélin, et al., *Astron. Astrophys.*, **157**, L17 (1986). 2) K. Ishii, T. Hirano, U. Nagashima, B. Weis, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **410**, L43 (1993). 3) K. Kawaguchi, E. Kagi, et al., *Astrophys. J.*, **406**, L39 (1993). 4) R.R. Wright and T.A. Miller, *J. Mol. Spectro.*, **194**, 219 (1999). 5) T.E. Odaka, et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 1349 (2001). 6) T. Hirano, et al., *Ohio State Univ. Internat. Sympo. on Mol. Spec.*, RG02 (2003). 7) S. S. Itono, et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 11213 (2001). 8) T. C. Steimle and W. L. Virgo, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1511 (2002). 9) 平野 恒夫ら, 分子構造総合討論会, 4C01 (2002)