

## Ar-NO の分子間相互作用ポテンシャルの決定

(東大院総合) ○住吉吉英、遠藤泰樹

## 【序】

2 原子ラジカルと希ガス原子からなる錯体 Ar-NO の高分解能分光研究は Mills ら [1]によって初めて行われ、電子基底状態について回転準位構造はもちろん、NO の不対電子に由来したパリティ分裂、および窒素核の核スピンの由来した超微細構造の観測が報告されている。彼らは超微細相互作用と Renner-Teller 効果によるスピン分裂を考慮した 2 重項非対称コマの実効的なハミルトニアンを用いて最小 2 乗法解析を行い、得られた回転定数から T-型の最安定構造を報告している。しかし残差は 6.7 MHz と大きく実験誤差内で実験値を再現するまでには至っていない。その原因は大振幅の分子間振動による効果を無視した為と考えられている[1]。

最近我々は、フーリエ変換マイクロ波分光法を用いて Ar-NO の新たな純回転遷移と振動回転遷移を観測した。既報[1]の遷移周波数と今回新たに観測した遷移周波数を合わせた全てのデータに対して、分子間振動運動と NO の錯体内での回転運動を同時に考慮した自由回転子モデル[2-4]を適用して解析を行った。その結果、全てのデータを超微細構造まで含めて実験誤差程度（残差 36.5 kHz）で再現することに成功し、更に 2 次元分子間相互作用ポテンシャル（2D-IPS）を初めて決定することができた。

## 【分子間相互作用ポテンシャルの決定】

分子固定座標は、Ar と NO の重心を結ぶ軸  $\mathbf{R}$  と NO 軸と  $\mathbf{R}$  が成す角  $\theta$  とで定義される Jacobi 座標を用いる（Ar...NO の配置を  $\theta = 0^\circ$  と定義する）。Ar-NO の相互作用ポテンシャルは、NO が  ${}^2\Pi$  の電子状態であることに由来して、非直線構造（ $\theta \neq 0^\circ$ ）での分子平面に対して不対電子が面内（ $A'$ ）に存在するか、あるいは面外（ $A''$ ）に存在するかにより 2 つの状態が生じる。これら 2 つの状態の和  $(V_{A'} + V_{A''})/2$  と差  $(V_{A''} - V_{A'})/2$  をとることで、新たに平均ポテンシャル  $V_{\Pi}(R, \theta)$  と差ポテンシャル  $V_2(R, \theta)$  を定義する。平均ポテンシャル  $V_{\Pi}(R, \theta)$  には以下の Maitland-Smith 型のモデル関数を用いた。

$$V_{\Pi}(R, \theta) = \sum_l \varepsilon_l P_l(\cos \theta) \left[ \frac{6u(R, \theta)^{n(R, \theta)} - n(R, \theta) \cdot u(R, \theta)^6}{n(R, \theta) - 6} \right].$$

ここで、それぞれ  $u(R, \theta) = \sum_l R_l^l P_l(\cos \theta) / R$ 、 $n(R, \theta) = \sum_l m_l^l P_l(\cos \theta) + \gamma [1/u(R, \theta) - 1]$  と

定義され、 $P_l$  はルジャンドル関数である。差ポテンシャル  $V_2(R, \theta)$  には以下の関数を用いた。

$$V_2(R, \theta) = \left[ \sum_{l=2}^7 V_2^l C_2^l(\theta, 0) \right] \exp \left\{ -[\beta + \alpha C_2^2(\theta, 0)](R - R_c) \right\} - \frac{\kappa C_2^2(\theta, 0)}{R^6}.$$

更に RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ+bf の *ab initio* 計算を行い、最小 2 乗法解析の初期値として用いた。決定したポテンシャル係数を表 I に示す。右側は *ab initio* 計算の値である。表 II は NO に由来する分子定数で、右側は対応する NO の分子定数を示した。 $P = -0.5$  と  $0.5$  の両状態の純回転遷移とこれらの状態間の振動回転遷移から、平均ポテンシャルについて、結合エネルギーの角度依存の係数  $\varepsilon_l$  と結合距離に関する係数  $R_m^0, R_m^1, R_m^2$  を精度よく決定することができた。決定した平均ポテンシャルから見積もられる結合エネルギー  $D_0$  は  $87.9 \text{ cm}^{-1}$  となり、過去に辻ら[5]が報告している実験値  $87.8 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$  と非常に良く一致した。

解析では NO に由来した分子定数も最適化したが、そのほとんどは単体の値から有意には変化していない。しかし表に示したようにスピナー軌道相互作用定数の遠心力歪定数  $a_D$  と核四極子結合定数  $eQq_1$  のみが大きく変化している。この事実と残差がまだ実験誤差 (10 kHz 以下) に比べ大きい事などから、解析に用いたハミルトニアンが完全でない可能性があり現在検討中である。解析方法と決定した 2D-IPS の詳細は当日の講演で報告する。

## 【文献】

- [1] P. D. A. Mills, C. M. Western, and B. J. Howard, *J. Chem. Phys.* **90**, 4961 (1986).
- [2] Y. Endo, H. Kohguchi, and Y. Ohshima, *Faraday Discuss.* **97**, 341 (1994).
- [3] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **123**, 054325 (2005).
- [4] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **125**, 124307 (2006).
- [5] K. Tsuji, K. Shibuya, and K. Obi, *J. Chem. Phys.* **100**, 5441 (1994).

**Table I Potential parameters<sup>a</sup>**

	Fitted	<i>ab initio</i>
$\varepsilon_l / \text{cm}^{-1}$	-1.82 (33)	-4.6199
$R_m^0 / \text{Å}$	3.81811 (91)	3.8341
$R_m^1 / \text{Å}$	0.146 (14)	0.1202
$R_m^2 / \text{Å}$	0.3997 (35)	0.3839
$m^0$	13.82 (16)	14.17117
$V_2^2 / \text{cm}^{-1}$	-9.70 (26)	-11.6282
$V_2^3 / \text{cm}^{-1}$	-9.463 (86)	-10.8677
$V_2^4 / \text{cm}^{-1}$	-15.19 (53)	-18.8931
$\beta / \text{Å}$	3.433 (84)	3.2125

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are  $1 \sigma$ .

**Table II Monomer parameters<sup>a</sup>**

	Fitted	NO
$a_D / \text{cm}^{-1}$	-0.0775 (66)	0.0001833
$p / \text{cm}^{-1}$	0.01052 (26)	0.01169
$h_2 / \text{MHz}$	92.634 (53)	92.66
$b / \text{MHz}$	45.1(2.4)	41.79
$d / \text{MHz}$	112.535 (37)	112.60
$eQq_1 / \text{MHz}$	-5.10 (28)	-1.852
$eQq_2 / \text{MHz}$	-33.4 (4.7)	-24.23
$\sigma_{\text{fit}} / \text{kHz}$	36.5	

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are  $1 \sigma$ .