1P20

HOOO ラジカルの高精度 ab initio 計算

（東大院工[1]、東大院総合[2]）　○須磨航介[1]、住吉吉英[2]、遠藤泰樹[2]

【序】HO_3 ラジカルは水素と酸素原子だけからなる、OH や HO_2 に次ぐ基礎的なラジカルである。しかし、その不安定性のため実験的に捉えることが難しく、最近になるまで分子構造や気相での存在といった基本的な性質は明らかにされていなかった。一方、理論計算による多くの研究がなされているが、用いる計算手法により計算結果が著しく変わってしまうなど、計算化学にとっても困難な系であった。ここ数年、幾つかの研究室により実験研究が行われ、その詳細な物性が明らかにされている。2005 年、我々は FTMW 分光法により HO_3 の純回転遷移を観測し、気相でのその存在を証明し、回転定数から r_0 構造を決定した[1]。決定した r_0 構造は平面 *trans* 型で、OH と O_2 が水素結合並みに弱く結合した特異な分子構造であった。その後、Lester らが IR-UV action 分光により、HO_3 の OH 伸縮振動と幾つかの結合音の赤外吸収スペクトルを観測した[2]。さらに解離生成した OH の回転分布をもとに HO…O_2 の結合エネルギー(以下 D_0)の上限値を 5.31 kcal/mol と見積もった。この値をもとに対流圏上部で 25%の OH ラジカルが HO_3 の形で存在すると予想している[3]。ごく最近、Sims らは CRESU 法により低温条件下での OH＋$O_2 \rightleftarrows HO_3$ の平衡定数を決定し、D_0 を導いた。Sims らの D_0 は Lester らの上限値の半分以下の 2.37 kcal/mol であった[4]。

これらの実験結果を受け多くの理論計算が報告されたが、すべての実験結果を曖昧さなく十分な精度で説明したものは報告されていない。本研究では MRCI 計算により、回転定数や、振動数を 1 %程度の誤差で再現する高精度のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を得た。また、実験で求めた回転定数を理論的に得た振動回転定数で補正し、HO_3 の r_e 構造を決定した。

【計算手法】MRCI による理論計算を行った。基底関数には Dunning による aug-cc-pV*x*Z (*x* = T, Q, 5, 6)(以下 AV*x*Z)を用いた。計算は Molpro 2009.1 を用いて行った。構造最適化、一点計算には Full-valence による MRCI を行い、PES の計算では CASSCF については Full-valence での計算を行い、MRCI では O の 2*p*、H の 1*s* 軌道からなる 10 軌道を活性軌道とした。HO_3 の場合、HO-O_2 の結合が弱く、基底関数重なり誤差(BSSE)の影響を無視できない。さらに、MRCI は size-inconsistent な計算手法であり、Davidson 補正だけでは size-consistency error の影響を除外できない。そこで本研究では通常の MRCI で得られるエネルギー $E_{HO_3}(\mathbf{R})$ に対し、BSSE による誤差 $\Delta E_{BSSE}(\mathbf{R})$、size-consistency error による誤差 $\Delta E_{SCE}(\mathbf{R})$ を補正し、

$$E_{real}(\mathbf{R}) = E_{HO_3}(\mathbf{R}) - \Delta E_{BSSE}(\mathbf{R}) - \Delta E_{SCE}(\mathbf{R})$$

ここで、

$$\Delta E_{SCE} = E_{HO_3}(\infty) - E_{OH} - E_{O_2}$$

$$\Delta E_{BSSE} = E_{OH}(\mathbf{R}) + E_{O_2}(\mathbf{R}) - E_{OH}(\infty) - E_{O_2}(\infty) \quad \text{(Counterpoise 法)}$$

として、$E_{Real}(\mathbf{R})$ を求めた。$E_X(\infty)$ は HO…OO の解離極限での X (X = HO_3, OH, O_2)のエネルギーを表す。ΔE_{BSSE} は平衡構造近辺の AVQZ による計算では、200 cm^{-1} 程度であった。

【結果と考察】AVQZ での最安定構造の周辺の 900 点で計算を行い、得られた PES から、振動数、振動の非調和定数、振動回転定数を計算した。υ_1 とその結合音の振動数の実験値と計算値を表 1 に示した。υ_3（HOO 変角振動）の関与する振動を除き誤差 1 %以内で実験結果を再現している。

表 2 では r_0 構造における回転定数の理論計算値と実験値を比較した。理論計算値は実験値を誤差0.4%以内で再現している。また、UCCSD(T)-F12b/AVQZ を用いて同様の計算を行った結果を表 2 に併記した。CCSD(T)では中央の OO 結合を短く見積もる（1.582Å）ため、振動回転定数を補正した場合でも回転定数の誤差は 5%程度と大きい。実験による回転定数を MRCI による振動回転定数で補正することで決定した r_e 構造を図 1 に示す。以前報告した r_0 構造に比べ r_e 構造の HOO の角度は 5° 大きく、HO-OO 結合距離は 0.015 Å 短い。最近 Stanton らは CCSD(T)による分子構造を報告し、HO_3 の平衡構造は振動の影響を受けている実験の r_0 構造より彼らの理論計算結果に

表 1 HO_3 の振動数の比較 (cm^{-1})

	MRCI	実験
υ_1	3581.3	3569.3
$\upsilon_1+\upsilon_6$	3694.2	3698.0
$\upsilon_1+2\upsilon_6$	3783.9	3798.0
$\upsilon_1+\upsilon_5$	3813.4	3813.0
$\upsilon_1+\upsilon_4$	4090.4	4051.2
$\upsilon_1+\upsilon_3$	4680.8	4567.2
$2\upsilon_1$	6944.5	6974.2

表 2 $HO_3(DO_3)$の回転定数の比較* (MHz)

	CCSD(T)	MRCI	実験
A_0^H	71416.873	70554.950	70778.165
B_0^H	10543.670	9972.621	9986.950
C_0^H	9204.510	8741.686	8750.158
A_0^D	68563.395	67584.768	67857.371
B_0^D	9930.648	9429.909	9448.533
C_0^D	8702.310	8288.109	8299.452

*X_0^H は HO_3、X_0^D は DO_3 の回転定数

近い、と主張した[5]。しかし、彼らの平衡構造から計算される回転定数は、本研究で得られた r_e 構造の回転定数に対し 7%程度も異なっている。また、論文中では触れていないが、CCSD(T)では *cis* 型が最安定になることも実験と明らかに矛盾する。Stanton らは EOM-CCSD(T)による計算で、HO…OO 結合の解離の PES には平衡構造に対し 5 kcal/mol 程度（解離極限に対し 2.5 kcal/mol 程度）の障壁があると報告した[6]。本研究の MRCI/AVQZ による解離の PES を図 2 に示す。PES は $OH-O_2$ 錯体の長距離相互作用により **A** 点近傍で折れ曲がるが、障壁はない。MRCI/AVQZ の最適化構造で基底関数 AV*x*Z(*x* = T, Q, 5, 6)による一点計算を行い、HO…O_2 の結合エネルギーの CBS 極限値(D_e = 4.71 kcal/mol)を求めた。また、この D_e に対して HO_3 と OH、O_2 のゼロ点エネルギーの差（HO_3 は本研究で得られた計算値、OH、O_2 は実験値）、および OH のスピン軌道分裂を補正し、D_0 の理論値(D_0 =1.76 kcal/mol)を得た。この値は Sims らにより報告された D_0 を支持している。

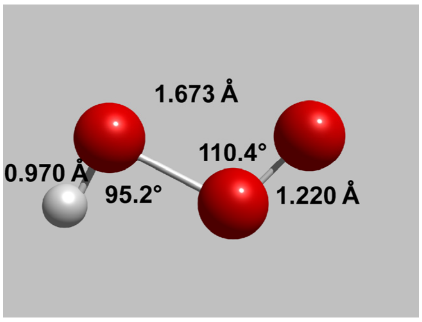

図 1 HO_3 ラジカルの r_e 構造
末端の OH、OO 結合長は理論計算値に固定

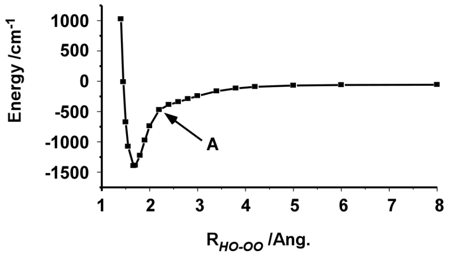

図 2 HO_3 の解離 PES
OH と末端の OO の結合長は平衡構造の値で固定した。

【参考文献】[1] K. Suma *et al*, Science **308**, 1885 (2005).
[2] C. Murray *et al*, JPC. A **111**, 4727 (2007).[3] C. Murray *et al*, ACR. **42**, 419 (2009). [4] Le Picard, *et al.* Science **328**, 1258 (2010).[5] M. E. Varner, *et al.* Chem. Phys. **346**, 53 (2008). [6] M.E. Varner, *et al* , JPC. A 113, 11238 (2009).