

希ガス(Ne, Ar, Kr)と OH ラジカルの電子基底状態の
分子間相互作用ポテンシャル

(東大院総合文化^{*}、分子科学研究所^{**}) ○住吉吉英^{*}、船原一平^{*}、佐藤和也^{*}、
大島康裕^{**}、遠藤泰樹^{*}

【序】 我々はこれまでに OH ラジカルと希ガス原子 (Rg: Ne, Ar, Kr) から成るラジカル錯体を対象に、分光データから運動の全自由度を考慮した 3 次元分子間相互作用ポテンシャルを決定するための新しい解析法とその結果について報告してきた[1,2]。その後更に実験を進め、新しい観測データを加えると共に、分子間ポテンシャルを記述するモデル関数としてより物理的根拠が明確なものを採用する一方、電子相関をあらわに取り入れた高精度の *ab initio* 計算を併用するなどして、Ne-OH、Ar-OH、Kr-OH の系についてより精密な 3 次元分子間相互作用ポテンシャルを決定した[3,4]。

【観測】Rg-OH 錯体の純回転遷移の観測には、フーリエ変換マイクロ波分光法を用いた。また分子間変角振動の変化を伴う振動回転遷移の観測には、ミリ波帯の 2 重共鳴分光法を適用した。錯体の生成法および実験装置の詳細については省略する[2]。

【解析】 解析に用いた全ハミルトニアン of 具体的な式、基底関数および固有値の計算手法の詳細は省略する[2]。電子基底状態における Rg-OH のポテンシャル曲面は、非直線構造での分子面に対して、OH ラジカルの不対電子が面内あるいは面外のどちらに存在するかによって V_A と $V_{A'}$ の 2 種類が存在する。実際の解析にはこれらの線型結合で定義される、平均ポテンシャル $V_{\Pi} = (V_A + V_{A'})/2$ と差ポテンシャル $V_2 = (V_{A'} - V_A)/2$ を用いた。 V_{Π} と V_2 を表す関数は、近距離の反発項

$$V_{\alpha}^{\text{sh}}(R, q, \theta) = G_{\alpha}(R, q, \theta) \exp[B_{\alpha}(q, \theta)R], \quad (1)$$

および遠距離項

$$V_{\alpha}^{\text{as}}(R, q, \theta) = \sum_{l=m}^{l_{\max}} f_{\alpha}^6 (|B_{\alpha}(q, \theta)R|) \frac{C_{6,\alpha}^l(q)}{R^6} P_l^m(\cos \theta) \\ + \sum_{l=m}^{l_{\max}} f_{\alpha}^8 (|B_{\alpha}(q, \theta)R|) \frac{C_{8,\alpha}^l(q)}{R^8} P_l^m(\cos \theta) \quad (2)$$

によって表わされる($\alpha = \Pi$ or 2) [5]。ここで V_{Π} では $m=0$ 、 V_2 では $m=2$ である。 R 、 q 、 θ はヤコビ座標の変数で、それぞれ Rg と OH の重心を結ぶベクトル (錯体軸) の長さ、OH の平衡結合距離からの変化 ($q \equiv r - r_e$) 及び錯体軸と OH 軸の成す角である (Rg...HO 構造を $\theta=0^{\circ}$ とする)。各パラメータの角度依存性は、ルジャンドル級数展開により、

$$B_{\alpha}(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} b_{\alpha}^l(q) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

$$G_{\alpha}(R, q, \theta) = \sum_{l=m}^{l_{\max}} [g_{0,\alpha}^l(q) + g_{1,\alpha}^l(q)R + g_{2,\alpha}^l(q)R^2/2] P_l^m(\cos \theta) \quad (4)$$

と表わし、更に各展開係数 $C_{6,\alpha}^l(q)$ 、 $C_{8,\alpha}^l(q)$ 、 $b_{\alpha}^l(q)$ 、 $g_{0,\alpha}^l(q)$ 、 $g_{1,\alpha}^l(q)$ 、 $g_{2,\alpha}^l(q)$ の q 依存性は、テーラー展開の 2 次の項までで近似した。これらの展開係数をパラメータとして、

観測値を再現するように最小二乗法によりポテンシャル曲面を決定した。最小二乗解析の際の初期パラメータには、電子相関をあらわに考慮した UCCSD(T)-F12b/aub-cc-pV5Z (Kr-OH については QZ) レベルの *ab initio* 計算で得られたポテンシャル曲面を上述のモデル関数にフィットして得たものを用いた。OH ラジカルのスピナー軌道相互作用定数を始めとする微細構造定数やプロトンの核スピンの由来した超微細構造定数についても OH 結合長依存性を全て考慮する事で、同位体 Rg-OD のデータも Rg-OH と同じポテンシャル曲面で同時に再現する事ができた。最小二乗解析の残差は全ての錯体において 10kHz 程度であった。

【結果と考察】 決定した平均ポテンシャルの極小値の角度依存性を図 1(a)に、またそれに対応する分子間距離 $R_m(\theta)$ を図 1(b)に示す(但し OH 結合長は $r_e(q=0 \text{ \AA})$ に固定)。希ガス原子の分極率に対応して、軽い希ガスほど結合エネルギーが小さく、その異方性も小さくなる事がわかる。

3 種類の錯体について、 $\theta=0^\circ$ における平均ポテンシャルの OH 結合長依存性 (q 依存性) を図 2 に示す。図中の(A)、(B)、(C)で示したカーブは、それぞれ $q = -0.1, 0.0, +0.1 \text{ \AA}$ におけるポテンシャル曲線に対応する。Ar-OH と Kr-OH の平均ポテンシャルエネルギーが、 q の増加に伴って増大するのに対して、Ne-OH のそれは同様の変化に対して減少する事が解った。OH ラジカルの双極子モーメントは $q = -0.1 \sim 0.1 \text{ \AA}$ の領域で単調に増加することから、Ar-OH や Kr-OH の振る舞いは、双極子-誘起双極子相互作用の q 依存性として解釈できる。しかしながら Ne-OH の振る舞いはその様な単純なモデルでは説明できない。その q 依存性は分散力や交換反発力の影響も考慮しなければならない事を示している。

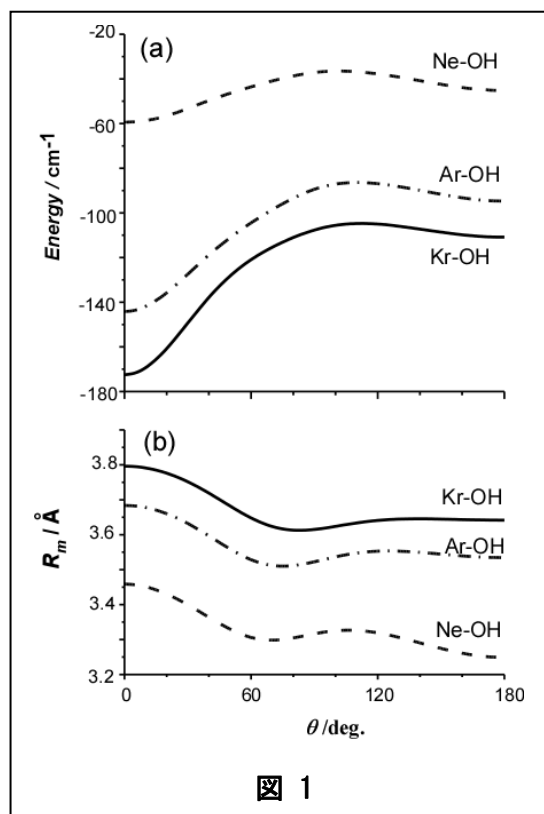


図 1

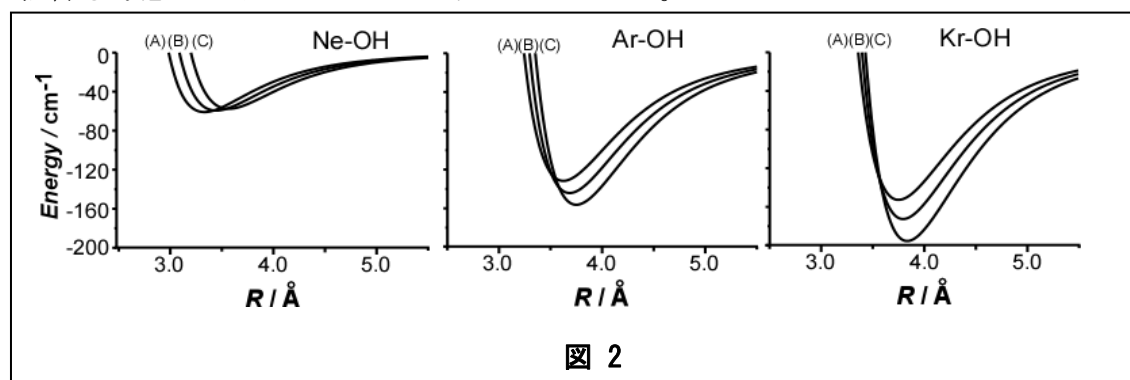


図 2

- [1] 船原一平 ら、第一回分子科学討論会 4P094 (仙台 2007).
- [2] Y. Sumiyoshi, *et al.* J. Chem. Phys. **125**, 124307 (2006).
- [3] Y. Sumiyoshi, *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. in press (2010). DOI: 10.1039/c002193h
- [4] Y. Sumiyoshi, *et al.* Mol. Phys. in press (2010).
- [5] R. Bukowski, *et al.* J. Chem. Phys. **110**, 3785, (1999).