

## Ar-CO クラスターの全データ同時解析と 分子間相互作用ポテンシャルの決定

(群馬大院工<sup>\*</sup>、東大院総合文化<sup>\*\*</sup>) 住吉吉英<sup>\*</sup>、遠藤泰樹<sup>\*\*</sup>

**【序】**Ar-CO クラスターの気相中での高分解能分光測定は、1989年に赤外吸収分光法による観測[1]が初めて行われて以来、CO伸縮振動とvdW振動が同時に励起した状態への振動回転遷移が多数報告されている。その後サブミリ波分光やマイクロ波分光法など様々な分光法による観測も数多く行われ、クラスターの中で最も豊富な分光データが得られている系の一つである。しかしながら、これまでに観測されたスペクトルには大振幅振動の影響が複雑な形で現れており、通常の摂動近似に基づくハミルトニアンでは、測定精度で観測周波数を再現する事が困難であった。我々は、*ab initio*計算を併用し、vdW振動運動とCO伸縮振動の全ての運動の自由度を考慮した解析を行う事で、これまでに報告されているほとんど全ての分光データを同時に再現する分子間ポテンシャルを決定する事に成功した。

**【解析】**解析に用いたハミルトニアンは、クラスターの回転、ArとCOの分子間伸縮振動、CO伸縮振動、及びクラスター内のCOの回転の自由度を考慮したものをを用いた。ハミルトニアンの具体的な式、展開に用いた基底関数およびDVR(Discrete Variable Representation)法による固有値計算の詳細は省略する[2]。Ar-COの分子間相互作用ポテンシャル曲面 $V(R, q, \theta)$ は、近距離の反発項

$$V^{\text{sh}}(R, q, \theta) = G(R, q, \theta) \exp[B(q, \theta)R] \quad (1)$$

および遠距離項

$$V^{\text{as}}(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^6(|B(q, \theta)R|) \frac{C_6^l(q)}{R^6} P_l(\cos \theta) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^8(|B(q, \theta)R|) \frac{C_8^l(q)}{R^8} P_l(\cos \theta).$$

の和で近似した[3]。 $R, q, \theta$ はヤコビ座標の変数で、それぞれArとCOの重心間距離、COの平衡核間距離 $r_e$ からの変位( $q \equiv r - r_e$ )及び錯体軸とCO軸の成す角である。但し、Ar...OC構造を $\theta = 0^\circ$ と定義した。(2)式の $f^6(|B(q, \theta)R|)$ や $f^8(|B(q, \theta)R|)$ は、結合距離 $R$ が小さい領域で漸近的にゼロに収斂する関数である。(1)式中の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、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} b^l(q) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

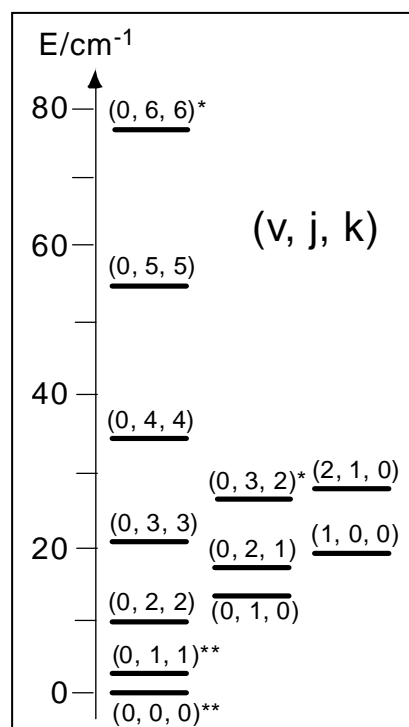


図 1.

解析に用いた遷移と対応したエネルギー準位。\*印はCO振動の $v=1$ のみ、また\*\*印は $v=0,1,2$ の全ての状態が観測されている事を示す。無印は $v=0,1$ が観測されている事を示す。量子数 $j, k$ は、それぞれ、COの内部回転の角運動量およびその錯体軸の射影成分、 $v$ は分子間の伸縮振動に対応する。

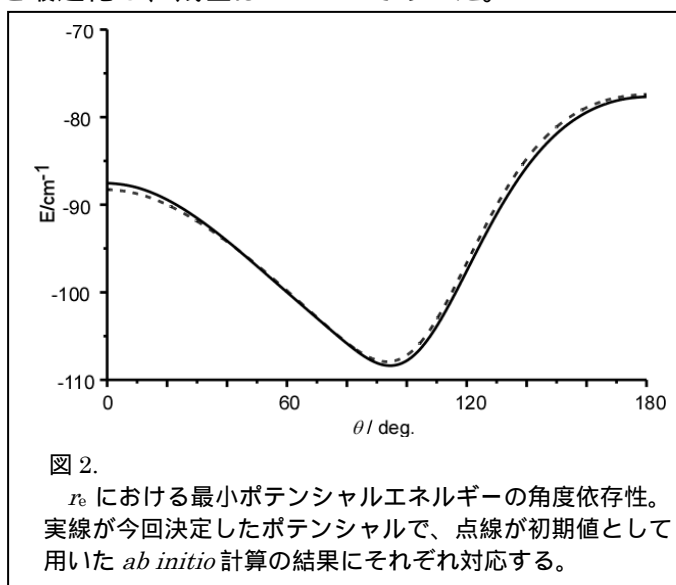
$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \left[ g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2 \right] P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

と表わし、更に各展開係数  $C_6^l(q)$ ,  $C_8^l(q)$ ,  $b^l(q)$ ,  $g_0^l(q)$ ,  $g_1^l(q)$ ,  $g_2^l(q)$  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 2 乗解析には *ab initio* 計算を併用した。電子相関をあらわに考慮した CCSD(T)-F12/aub-cc-pV5Z レベルの計算を、 $3.3 \leq R \leq 15.0 \text{ \AA}$ 、 $1.0 \leq r \leq 1.35 \text{ \AA}$  ( $r_e = 1.1306 \text{ \AA}$ )、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  ( $15^\circ$  step) の範囲の全 2450 点の配置に対して行った。これらのデータを上述のモデル関数に対して 50 個のパラメータを用いて最小 2 乗し (残差  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ )、実験データの最小 2 乗解析に初期値として用いた。

解析に用いた遷移は約 1100 本であった。遷移と対応する量子状態を図 1 に示す。異なる分光データは以下のように取り扱った。最も精度の高いマイクロ波のデータを重み 1 とし、それ以外のデータはスペクトル線幅の比の 2 乗に反比例した重みを与えた。分子間相互作用ポテンシャルに関する 19 個のパラメータを最適化し、残差は  $48 \text{ kHz}$  であった。

**【結果と考察】** 今回の解析で最も本質的な点は、多数の実験値を同時に再現する分子間ポテンシャル曲面を決定した事である。この事の意義は、既報の全ての解析[4]が、サブバンドごとに高次の遠心力歪項を含めた実効的な分子定数の決定に終始していた事を考えると明らかである。更にわずかに 19 個のポテンシャルパラメータを動かす事によって、ほぼ全てのデータを同時に再現できた事も、今回の解析の有用性を示している。図 2 に、決定した分子間ポテンシャル曲面について、



$q = 0$  での最低ポテンシャルエネルギーを角度  $\theta$  についてプロットしたものを示す (実線)。比較のため *ab initio* 計算結果も同時に示した (点線)。両者は非常によく一致しており、その差は最大でも 1% 未満である。また、それぞれの角度でポテンシャルエネルギーの極小を与える距離  $R_{\min}(\theta)$  についても両者の間で非常に良い一致が見られた。両者の差は、 $\theta = 0^\circ$  の直線構造において  $0.0038 \text{ \AA}$  と最大となるが、これは分子間距離の 0.1% にも満たない。これらの比較から電子相関をあらわに考慮した高精度の *ab initio* 計算が、分散力に支配された Ar-CO の相互作用ポテンシャルをうまく再現できている事がわかる。

現在のところ残差は  $48 \text{ kHz}$  と測定誤差よりも若干大きい。パラメータの最適化において、更に良い組見合わせが存在しないか検討中である。講演では解析手法と、決定した 3 次元のポテンシャル曲面についてより詳細な報告を行う。

### 【文献】

- [1] A. DePiante, et al., Rev. Sci. Instrum. 60, 858, (1989).
- [2] Y. Sumiyoshi, et al., J. Phys. Chem. A 114, 4798, (2010).
- [3] R. Bukowski, et al., J. Chem. Phys. 110, 3785, (1999).
- [4] 例えば M. Hepp, et al., Mol. Phys. 92, 229, (1997).