

Ar-CS の分子間ポテンシャルエネルギー曲面の決定

(東大院総合¹、群馬大²、広島大³、分子研⁴) ○新井田千聖¹、遠藤泰樹¹、住吉吉英²、高口博志³、大島康裕⁴

1 背景

分子分光学はレーザーの誕生やその他観測技術の発展によって、孤立した分子についてはかなり詳しく調べることができるようになった。そこで、さらなる観測系の拡張を考えた場合、まず候補に挙がるのが原子と原子や、原子と分子が弱いファンデルワールス相互作用により結びついたファンデルワールス錯体 (vdW 錯体) である。このような系を観測することで、分子間相互作用についての情報が得られるが、これは化学反応などの現象を考える際に重要となってくる。vdW 結合の結合エネルギーは大変小さく 1 kJ/mol 程度であり、300 K における分子の平均的熱エネルギーである 2.5 kJ/mol と比べて小さいため、通常の条件下では存在することが難しい。しかし、超音速ジェットを用いた冷却によって、分子錯体を気相状態で直接観測できるようになった。

今回の観測分子である Ar-CS は、CS という不安定分子を含む基本的な閉殻系分子錯体の一つである。その回転遷移は過去に我々の研究室においてフーリエ変換マイクロ波分光法 (FTMW) を用いて、Ar-C³²S については 15 本の a-型遷移 ($\Delta K=0$) と 5 本の b-型遷移 ($\Delta K \neq 0$)、Ar-C³⁴S についてそれぞれ 4 本の a-型遷移と b-型遷移が観測されていた。我々の研究室においてこれまでも原子-二原子分子からなる錯体については、高精度の *ab initio* 計算に基づき、その上のダイナミクスを計算することで観測された遷移周波数を再現する 3次元のポテンシャルエネルギー曲面の決定に成功している¹¹。この方法を Ar-CS について適用し、既存のデータに加えて新たに観測した遷移のデータと *ab initio* 計算の結果を組み合わせ、高精度の 3次元分子間ポテンシャルエネルギー曲面の決定を試みている。今回はその途中経過について発表する。

2 観測

Ar-CS 錯体は、0.1 % の CS₂ を Ar で希釈した混合ガスを超音速ジェット中でパルス放電を行うことにより生成した。 $K=2 \leftarrow 1$ の b-型遷移の観測には FTMW-ミリ波二重共鳴分光法を用いた。Fig.1 に実際に観測した二重共鳴スペクトルの例を示す。

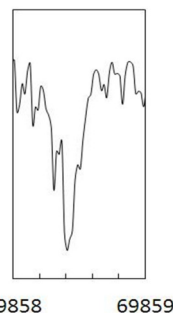


Fig.1 $K=2 \leftarrow K=1$ の遷移

3 解析

解析に用いたハミルトニアンは、CS の振動と回転、錯体全体の振動と回転、原子・分子間相互作用を含むものであり、Fig.2 のようにヤコビ座標を定義すると下記のように書くことができる。

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[-R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V_{\text{inter}}(R, q, \theta) + \hat{H}_{\text{CS}} \quad (1)$$

$$V_{\text{inter}}(R, q, \theta) = V^{\text{sh}}(R, q, \theta) + V^{\text{as}}(R, q, \theta)$$

$$= G(R, q, \theta) e^{B(q, \theta)R} + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^6(|B(q, \theta)R|) \frac{C_6^l(q)}{R^6} P_l(\cos \theta)$$

$$+ \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^8(|B(q, \theta)R|) \frac{C_8^l(q)}{R^8} P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

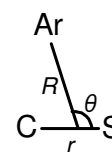


Fig.2 設定したヤコビ座標

ここで、 $q = r - r_e$ と定義した。(1)式で右辺第1項は錯体の運動エネルギー項、第2項は原子・分子間相互作用項、第3項はモノマーのハミルトニアンである。また、(2)式1行目において第1項は近距離相互作用、第2項は遠距離相互作用を表す。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、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} b^l(q) P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} [g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2] P_l(\cos \theta) \quad (5)$$

と表し、さらに各展開係数 $C_6^l(q)$ 、 $C_8^l(q)$ 、 $b^l(q)$ 、 $g_0^l(q)$ 、 $g_1^l(q)$ 、 $g_2^l(q)$ の q 依存性はテーラー展開の形で表し、2次の項までを考慮した。基底関数は、錯体とCSの回転、錯体の振動、CSの振動の波動関数の直積の形で表し、回転部分にWignerの回転行列、振動部分に調和振動子の固有関数で展開した非調和振動子の固有関数をそれぞれ用いた。

3次元ポテンシャル曲面の初期値には、CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z レベルで $\theta=0^\circ$ 、 30° 、 60° 、 90° 、 105° 、 120° 、 150° 、 180° の8つの角度、 $R=3.0\sim 15.0$ Å、 $r=1.385\sim 1.685$ Åの領域に対して計2072点の *ab initio* 計算を行ったものを用いた。得られたエネルギーを(2)式に最小二乗フィッティングすることにより初期パラメータを決定した。

エネルギー固有値は、3次元ポテンシャル曲面上で Discrete Variable Representation 法 (DVR 法) を用いて Schrödinger 方程式を解くことにより得た。この手法は通常の基底関数を R および q の行列が対角になるようにユニタリー変換した基底関数でハミルトニアン行列をつくるという方法である。これにより、ハミルトニアン行列の運動エネルギー部分は多少複雑になるが、ポテンシャル部分が対角型となるため数値積分を行う必要がなくなる。様々な遷移に対応する周波数はこのハミルトニアン行列を数値的に対角化することにより得た。

4 結果

今回の実験では、通常のフーリエ変換マイクロ波分光法に加えて、二重共鳴分光法を適用することで新たに b-型遷移を12本観測した。またCSの振動励起状態 $v_s=1, 2$ での遷移もそれぞれ6本観測した。

Table 1 に新たに観測した遷移の例を示す。

$v_s=0$ の遷移のデータを再現するように決定したポテンシャル曲面の各角度における最小エネルギー値を $q=0$ についてプロットしたものを Fig.3 に示す。Fig.3

より、Ar-CS は $\theta=110^\circ$ 付近にエネルギーの極小をもち、T字型の構造が最安定であることがわかった。

今後はCSの振動励起状態の遷移を含めた解析を行い、ポテンシャル曲面の q 依存性についての情報を得ること、さらに j と K の異なる、変角振動の励起状態に対応する状態間の遷移を観測し、極小値付近以外の角度部分についてもポテンシャルを精密に決定する予定である。また、Ar-C³⁴S についての観測データを増やすこと、希ガスを変えた Ne-CS や Kr-CS についても同様の方法によりポテンシャル曲面を決定し、Ar-CS と比較することを考えている。

j'	J'	K'	j''	J''	K''	Parity	Obs./MHz	Obs.-Calc./MHz
2	2	2	1	3	1	1	69,197.971	-0.0736
2	3	2	1	4	1	1	67,111.864	-0.0666
2	4	2	1	5	1	1	62,752.476	-0.0380
2	2	2	1	3	1	-1	69,858.420	-0.0514
2	3	2	1	4	1	-1	66,011.902	-0.0546
2	4	2	1	5	1	-1	64,400.977	-0.0618

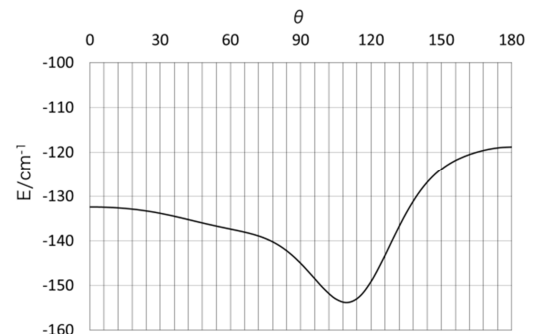


Fig.3 $q=0$ における最低エネルギー曲線