

3P022

Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) クラスターの 3 次元分子間相互作用
ポテンシャル曲面 II

(群馬大院理工¹⁾, 国立交通大学(台湾)²⁾) ○大月 康平¹⁾, 遠藤 泰樹²⁾, 住吉 吉英¹⁾

Three-dimensional intermolecular potential energy surfaces of
Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) II

(Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.¹⁾, National Chiao Tung Univ.²⁾)

○OHTSUKI, Kohei¹⁾; ENDO, Yasuki²⁾; SUMIYOSHI, Yoshihiro¹⁾

【序】 希ガス原子と CO から成るクラスターは、等方的な分子間力に支配されており、その特異な分子間振動ダイナミクスに興味をもたれてきた[1]。これまでにマイクロ波及び赤外分光法による分光研究が数多く行われ、豊富な分光データが得られている[1]。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ことは困難であった。我々は *ab initio* 計算を併用し、分子間振動と CO 伸縮振動の全ての運動の自由度を考慮した解析によって、これまでに報告された全ての分光データを同時に実験精度内で再現できること、更にその解析から精密な分子間相互作用曲面を決定できる事などを示してきた[2,3]。その手法を Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) の 4 種類の系に適用し、分子間相互作用に関する系統的な研究を行った。

【解析】 解析に用いたハミルトニアンは、クラスター全体の回転、Rg 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 の回転の全自由度を考慮した自由回転子モデルである。ハミルトニアンの式、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]。Rg-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

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

および遠距離項

$$V^{as}(R, q, \theta) = \sum_{\alpha=6}^8 \sum_{l=0}^{l_{max}} f^{\alpha}(|B(q, \theta)R|) \frac{C_{\alpha}^l(q)}{R^{\alpha}} P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

の和で近似した[4]。R, q, θ はヤコビ座標の変数で、それぞれ Rg と CO の重心間距離、CO の平衡核間距離 r_e (1.1283 Å) からの変位 ($q = r - r_e$) 及び錯体軸と CO 軸の成す角である。但し、Rg...OC 構造を $\theta = 0^\circ$ と定義した。(2)式の $f^{\alpha}(|B(q, \theta)R|)$ 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[5]。(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、

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

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

と表し、更に各展開係数 $C_{\alpha}^l(q), b^l(q), g_0^l(q), g_1^l(q), g_2^l(q)$ 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。

最小二乗解析には *ab initio* 計算を併用した。電子相関をあらわに考慮した CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z レベルの計算 (Kr 原子については aug-cc-pVQZ) を、 $3.1 \leq R \leq 20.0$ Å、 $1.00 \leq r \leq 1.35$ Å、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ (15° step) の範囲で行った。それらのデータを上述のモデル関数で表し、実験データの最小二乗解析の初期値として用いた。

解析に用いた遷移はそれぞれのクラスターについて、He-CO は約 50 本、Kr-CO は約 200 本、Ne-CO は約 300 本、Ar-CO は約 1100 本であった。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、赤外分光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パラメータを最適化し、実験誤差以内で実験データを再現することが出来た。

【結果】 決定したポテンシャル曲面を図 1 に示す(等高線)。全てのクラスターで、 $\theta = 90^\circ$ の構造が最安定である[6]。また、図 1 の中には、それぞれのクラスターの零点振動における波動関数の存在確率も示した。軽い Rg 原子ほど、存在確率が R、 θ 方向に大きく広がっていることがわかる。特に、He と Ne 原子ではその傾向が顕著であり、零点振動においても、 $\theta = 0^\circ$ から 90° まで大振幅振動していることが、今回の解析で明らかになった。

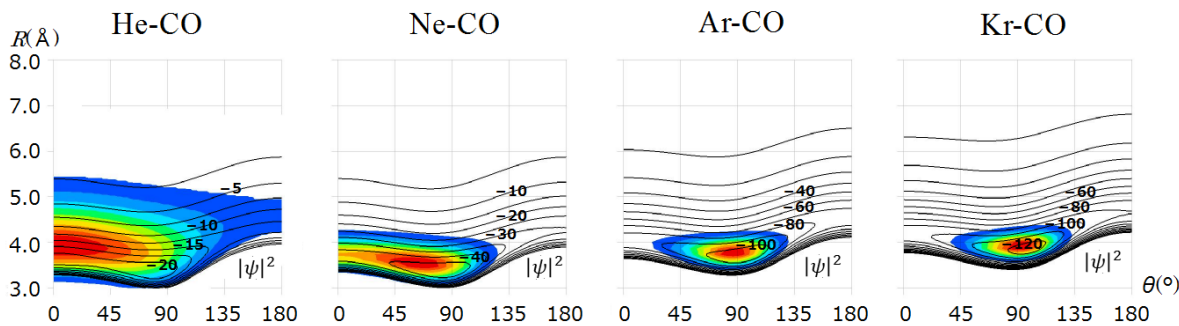


図 1 分子間振動波動関数の存在確率 $|\psi|^2$ ($v = 0, j = 0$, 最大値の 10% まで表示)

最安定構造($\theta = 90^\circ$)における分子間相互作用の CO 結合距離依存性(q 依存性)を図 2 に示す。全ての Rg-CO クラスターで、 q の増大に伴って引力相互作用が大きくなることがわかった。この性質は、CO の双極子モーメントの q 依存性では説明できず、CO の第一電子励起状態と基底状態のエネルギー差の q 依存性として説明できる。これは、Rg と CO の分子間相互作用が、分散力に支配されているとする解釈と矛盾しない。

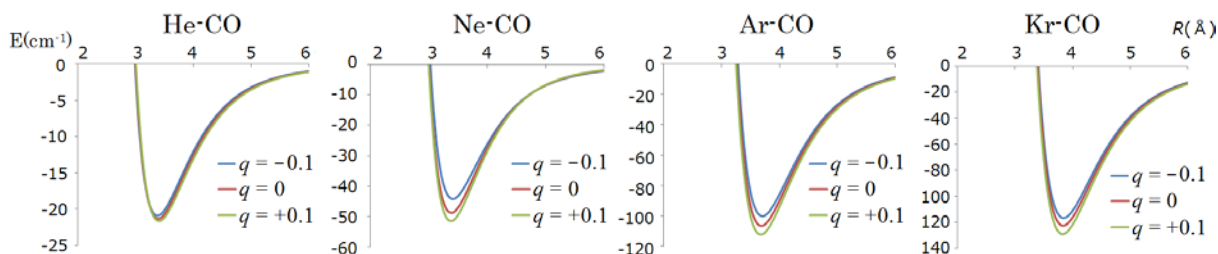


図 2 分子間相互作用の CO 結合距離依存性 ($\theta = 90^\circ$)

マイクロ波分光では、Rg- $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ の同位体における純回転遷移も測定されており、 ^{17}O の核四重極子による超微細分裂が観測されている[6,7]。その分裂幅は 4 種類の Rg- $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (Rg = He, Ne, Ar, Kr) で大きく異なっている。これは大振幅振動の違いとして、今回決定した 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面を用いることで、すべて測定誤差内で再現することができた。

【文献】

- [1] M. Havenith and G. W. Schwaab, *Z. Phys. Chem.*, **219**, 1053(2005).
- [2] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, **142**, 024314(2015).
- [3] 大月康平, 遠藤泰樹, 住吉吉英, 日本化学会 第 96 春季年会 講演番号 2E6-26(2016).
- [4] R. R. Toczyłowski and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4604 (2000).
- [5] K. T. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3726 (1984).
- [6] K. A. Walker, T. Ogata, W. Jaeger, and M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7519 (1997).
- [7] T. Ogata, W. Jaeger, I. Ozier, and M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9399(1993).