

2 原子分子ダイマーの分子間振動運動を考慮した解析法の開発と H₂-HClへの応用

群馬大院・理工
浅香恵介, ○住吉吉英

Development of an analysis considering effects of intermolecular vibrations and its application to the H₂-HCl dimer

Keisuke Asaka, ○Yoshihiro Sumiyoshi
Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

【Abstract】 We have developed a new method of a least-squares analysis for molecular clusters consisting of two diatomic molecules aiming for determining precise intermolecular potential energy surface (IPES) from spectroscopic data. The IPES, $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, is described with the Jacobi coordinate, where R denotes the distance from the center of mass of a diatomic molecule to that of another, and the angle between vector \mathbf{R} and the axis of a diatomic molecule is defined as θ_1 and that for another diatomic molecule as θ_2 , and ϕ is the dihedral angle between the two planes defined by \mathbf{R} with a diatomic molecule and with another diatomic molecule. The method has been applied to the H₂-HCl dimer. The four-dimensional IPES of the dimer has been determined from IR spectroscopic data in combination with a high-level *ab initio* calculation at the CCSD(T)-F12a level of theory with the aug-cc-pVQZ basis. The bound states for para and ortho states of H₂-HCl were calculated.

【序】 水素分子の分子間力は様々な分野で興味をもたれており、その詳細を明らかにする目的で、水素分子から成る分子クラスターの分光研究が活発に行われてきた。例えば電波天文学において星間分子の柱密度は重要な物理量であるが、その正確な見積もりには、水素分子と星間分子との間の分子間相互作用の情報が不可欠である[1]。高分解能分光研究では、主に水素分子と2原子あるいは直線分子から成る比較的単純な系が対象とされてきた。これらの分光データは分子間相互作用ポテンシャル曲面に関する豊富な情報を含んでいるにも関わらず、それらの実験データを直接利用してポテンシャル曲面を決定するという解析はほとんど行われていない。今回、水素分子と2原子分子あるいは直線分子から成る2量体クラスターのポテンシャル曲面を分光データから決定する解析方法を開発し、それをH₂-HClの系に適用した。

【解析手法】 ここでは、実際に解析を行ったH₂-HClの系を例に概説する。全ハミルトニアンには、クラスター全体の回転に対応した全角運動量 \mathbf{J} 、H₂およびHClの角運動量 \mathbf{j}_1 、 \mathbf{j}_2 、およびH₂とHClの重心間の距離 R のパラメータを用いて、

$$H_{\text{complex}} = b_{\text{H}_2} \mathbf{j}_1^2 + b_{\text{HCl}} \mathbf{j}_2^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[-R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j}_{12})^2}{R^2} \right] + V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) \quad (1)$$

として表されるものを用いた。ここで、 b_{H_2} 、 b_{HCl} はそれぞれH₂およびHClの回転定数、 μ はクラスターの換算質量、 $\mathbf{j}_{12} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ である。また、核スピン \mathbf{I} の影響についても、 $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ として核四重極子相互作用などの超微細分裂を考慮できるようにした。尚、H₂とHClの振動運動については、分子間相互作用への影響が小さいと仮定して無視した。(1)式の分子間相互作用ポテンシャル $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ はヤコビ座標で表し、近

距離における反発項 $V^{\text{sh}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$,

$$V^{\text{sh}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \left\{ \sum_{i=0}^3 \sum_{l_1, l_2, n}^{\max, \max} g_i^{l_1 l_2} R^i A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) \right\} \exp \left[b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right] \quad (2)$$

と長距離での引力項 $V^{\text{as}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$,

$$V^{\text{as}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1, l_2, n}^{\max, \max} f^n \left(\left| b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right| \right) \frac{C_n^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi)}{R^n}. \quad (3)$$

の和で表した[2]. ここで, θ_1 と θ_2 は, H_2 および HCl の重心を結ぶ錯体軸 \mathbf{R} とそれぞれの2原子分子の結合軸 \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 が成す角, ϕ は \mathbf{R} と \mathbf{r}_1 を含む平面と, \mathbf{R} と \mathbf{r}_2 を含む平面との2面角である. また, 引力項の $f^n \left(\left| b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right| \right)$ は, R が小さい領域で漸近的にゼロに収斂する関数である[3]. (2)及び(3)式中の $b^{l_1 l_2}$, $g_i^{l_1 l_2}$, $C_n^{l_1 l_2}$ はポテンシャルパラメータである. 角度依存項 $A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi)$ には, $1/r_{12}$ の多極子展開の角度部分,

$$A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{m=-l_c}^{l_c} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) Y_{l m}(\theta_1, \phi) Y_{l_2 - m}(\theta_2, \phi) \quad (4)$$

を用いた. ここで, l_c は, l_1 と l_2 の小さい方を意味する. また, 展開は $l_1^{\max}=2$, $l_2^{\max}=6$ までの項を考慮した. エネルギー固有値の計算に際しては, 回転部分は球面調和関数を用いて(1)式のハミルトニアンを展開し, 分子間伸縮振動運動については, Distributed Gaussian を基底関数とする DVR(Discrete Variable Representation)法を用いた[4].

【 $\text{H}_2\text{-HCl}$ への応用】 $\text{H}_2\text{-HCl}$ については, Anderson らの赤外吸収分光のデータが報告されている[5]. また, ミリ波分光による純回転スペクトルが石黒らによって観測されているが[6], 遷移周波数が未報告のため今回の解析には含めなかった. 本解析法では, モノマーの振動運動を無視しているため, 赤外分光のデータを直接再現する事は出来ない. そこで文献5の分子定数を用いて, HCl モノマーの振動基底状態における para の $J=4$ までの純回転遷移と, ortho の $J=4$ までの純回転遷移および $P=1 \leftarrow 0$ (P は J の錯体軸射影成分) の分子間振動回転遷移の合計 11 本の遷移周波数を計算し, それらを同時に再現するように最小二乗解析によって反発項 b^{000} と引力項 $C_6^{l_1 l_2}$, $C_8^{l_1 l_2}$ などの5つのパラメータを最適化した. 最小二乗解析では, CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVQZ レベルの *ab initio* 計算で得られた分子間相互作用エネルギーを(2)及び(3)式のモデル関数で表したものを $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ の初期値として用いた. $j_1 \leq 3$, $j_2 \leq 11$, $v \leq 35$ (2~10 Å に等間隔に配置)の規模の基底関数を用いて, (1)式に示したハミルトニアンの行列要素を計算した. ortho と para の両方を含むハミルトニアン行列を構築し, それを対角化してエネルギー固有値を得た. 固有値の計算には九州大学の計算機システム ITO を用いた. 今回の最小二乗解析で得られた残差は 33MHz で, 実験精度の 10MHz より3倍程度大きい. これは ortho 状態の P -doubling の J 依存性の系統的な残差が原因である. 但し, 今回決定したポテンシャルは, 実測の P -doubling を既に 99.6% 以上の精度で再現する事ができている. 更に遷移データを増やし, 角度依存項に関するパラメータを最適化する事によって, 実測データの再現性は改善可能である. 今後は, より高い J を含む IR のデータと共に, 超微細分裂が観測されているミリ波の分光データを含めた同時解析を行い, より高精度なポテンシャル曲面の決定を行う.

【参考文献】 [1] M. Lanza, *et al.*, MNRAS **443**, 3351 (2014). [2] R. Bukowski, *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 3785 (1999). [3] K. T. Tang, *et al.*, J. Chem. Phys. **80**, 3726 (1984). [4] H. Karabulut, *et al.*, Int. J. Quant. Chem. **104**, 16 (2005). [5] D. T. Anderson, *et al.*, Chem. Phys. **239**, 253 (1998). [6] 石黒ら, 分子構造総合討論会講演要旨集, 1C12 (2001).