

ビニルラジカルの二極小ポテンシャルの 1次元モデルによる解析とその問題点

(九大院理) ○田中武彦、田中桂一

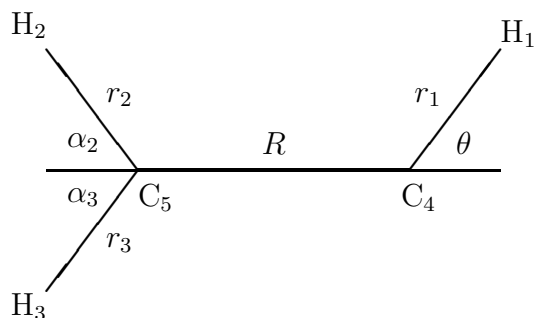


図1 ビニルラジカル

ビニルラジカルの振動基底状態は、左図のプロトン H_1 のトンネリングにより2つに分裂している。本稿では、このうち低エネルギーの状態を 0^+ 状態、高エネルギーの状態を 0^- 状態と呼ぶ。我々は、先にこのラジカルのミリ波スペクトルを測定し、両状態のエネルギー差(トンネル分裂)、各状態での回転定数などを精密に決定した [1]。本研究では、1次元モデルを用いる解析により、二極小ポテンシャルの障壁の高さ、 $H_1C_4C_5$ の角度のポテンシャル極小における値などを推定した。

1次元モデル及び計算方法

分子は平面を保ったまま運動すると仮定する。角 θ の変化に伴う結合距離や結合角の変化の影響を考慮に入れることができるようにするため、次のような θ 依存性を仮定する： $r_1 = a_0 + a_2\theta^2$ 、 $r_2 = b_0 + b_1\theta + b_2\theta^2$ 、 $r_3 = b_0 - b_1\theta + b_2\theta^2$ 、 $R = c_0 + c_2\theta^2$ 、 $\alpha_2 = d_0 + d_1\theta + d_2\theta^2$ 、 $\alpha_3 = d_0 - d_1\theta + d_2\theta^2$ 。分子固定軸としては、その座標系から見たときの角運動量が常にゼロになるような軸をとる。そのような軸のうち CC 結合にほぼ平行な軸を z 軸、面内にあって z 軸と直交する軸を x 軸とする。 y 軸は分子面に垂直である。このとき、ハミルトニアンは次のように書ける。

$$\hat{H} = A(\theta)N_z^2 + B(\theta)N_x^2 + C(\theta)N_y^2 + F(\theta)(N_zN_x + N_xN_z) + \hat{H}_{\text{tun}} \quad (1)$$

ただし

$$\hat{H}_{\text{tun}} = -\frac{d}{d\theta}G(\theta)\frac{d}{d\theta} + V(\theta) \quad (2)$$

はトンネリング運動のハミルトニアンである。ここで $G(\theta)$ は換算質量の逆数に比例する量であるが、これは原子の軌跡のモデル(θ の変化に伴って各原子がどのような軌跡をたどって動くか)に正しく対応するように計算に取り入れている。このことは本解析のひとつの特長である。瞬間的な回転定数 $A(\theta)$ 、 $B(\theta)$ 、 $C(\theta)$ 及び $F(\theta)$ は、慣性モーメントと慣性乗積によって書かれるが、紙面の都合で割愛する。

調和振動子の固有関数を基底として $\hat{H}_{\text{tun}}$ の行列を作り、それを対角化して、エネルギー固有値および固有関数を求めた。 0^+ 及び 0^- 状態の固有関数を $|0^+ \rangle$ 及び $|0^- \rangle$ とすれば平均値 $\langle 0^+ | A(\theta) | 0^+ \rangle$ 及び $\langle 0^- | A(\theta) | 0^- \rangle$ が実測の回転定数 A の 0^+ 及び 0^- 状態

における値にそれぞれ対応する (B 及び C についても同様)。また $\langle 0^+ | F(\theta) | 0^- \rangle$ がトンネリングと回転の相互作用の定数 F に対応する。

解析結果及び考察

表 1 に、計算結果の一部を掲げる。Wang らは CCSD(T) 法による計算を行い、ポテンシャルの極小及び鞍部に対応する核配置を報告している [2]。表 1 の TZ2P、PVTZ など は計算に用いられた基底関数の種類に対応している。上記の極小及び鞍部に対応する核配置を通過する軌跡となるように θ 依存性の係数 $a_0, a_2, b_0, b_1, b_2, \dots$ を定めて計算に用いた。 h はポテンシャル障壁の高さ (cm^{-1} 単位) である。 θ_{bot} はポテンシャル極小に対応する角度 θ ($^\circ$ 単位) である。これらは、トンネル分裂の実測値 $0.542\,770\,255\,\text{cm}^{-1}$ 及び回転定数 A の 0^+ 及び 0^- 状態における値の平均 $237\,065.916\,\text{MHz}$ を再現するように決定したものである。またそのときの A の差 (0^- 状態の値から 0^+ 状態の値を引いたもの)、 B 及び C の平均値及び差ならびに F の計算値も示した。 ΔA から F までの値の単位は MHz である。表 1 の計算では、ポテンシャル関数としては

$$V(\theta) = -V_2\theta^2 + V_4\theta^4 \quad (V_2 > 0, V_4 > 0) \quad (3)$$

の形のものを仮定している。なお、ポテンシャル関数として、 θ の 2 乗と 6 乗の組み合わせのもの、 θ の 4 乗と 6 乗の組み合わせのもの、 θ の 2 乗とガウス関数の組み合わせのものも試みたが、結果には本質的な差異は見られない。

ポテンシャル障壁の高さは、仮定した原子の軌跡のモデルにはあまり依存せず、 $1500\text{--}1700\,\text{cm}^{-1}$ くらいの範囲にある。 θ_{bot} は $41\text{--}45^\circ$ である。回転定数 B 及び C については、平均値も差も計算によりかなり良く再現される。ところが、 A の差に関しては、計算値は実測値の半分にも満たず、極めて不満足な状況である。この状況は、ポテンシャルの関数形あるいは原子の軌跡のモデルをどのように変えても改善されない。 A の差を再現するには、なんらかの 1 次元モデルを超える取り扱いが必要と思われるが、今のところ解決には至っていない。

表 1 ビニルラジカルのポテンシャル及び回転定数等の計算値

軌跡	h	θ_{bot}	ΔA	B_{av}	ΔB	C_{av}	ΔC	F
TZ2P	1487.41	44.43	-128.99	32493	3.170	28545	0.846	1298
PVTZ	1597.14	43.31	-117.73	32670	2.877	28685	0.733	1164
TZP	1600.86	43.05	-117.23	32144	2.852	28276	0.769	1482
DZP	1716.10	41.61	-103.10	31478	2.473	27762	0.693	1388
631G**	1471.78	44.66	-133.09	32192	3.162	28314	0.825	1016
(実験)			-299.90	32480	2.738	28439	0.882	1743

参考文献

- [1] K. Tanaka, M. Toshimitsu, K. Harada, and T. Tanaka, to be published.
利光正章、原田賢介、田中桂一、田中武彦、分子構造総合討論会 (2001).
- [2] J. H. Wang, H. C. Chang, and Y. T. Chen, Chem. Phys. **206**, 43 (1996).