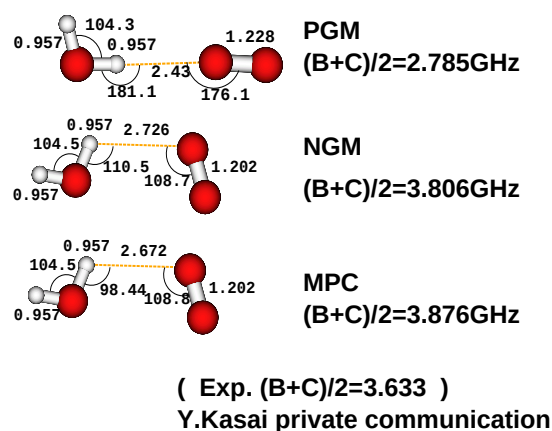


## 大気分子錯体の平衡定数の理論予測

(都立大院理) ○左部顕芳、近藤紗登美、橋本健朗

【序】大気主成分である  $O_2$  や  $N_2$  は、単体では赤外不活性であるが分子錯体を形成することにより赤外活性となり地球の熱収支に関与している可能性がある。これらの錯体の存在量の見積もりには平衡定数が基礎データとして必要不可欠である。分子錯体は弱い分子間力で結合しポテンシャル曲面が非常に平坦なため、通常の構造最適化、調和振動解析は不適當である。また調和近似では錯体の解離を扱えないので、定性的にも定量的にも正しい平衡定数は得られない。本研究では大域的ポテンシャル面と非調和振動解析により大気分子錯体の平衡定数予測を行った。この手続きは (1) 回転定数に基づく効率良い候補構造の絞りこみ、(2) 高精度量子化学計算による精密ポテンシャル面の作成、(3) 非調和性を考慮した振動解析、(4) 統計熱力学的手法に基づく平衡定数計算の 4 つからなる。この手続きを、大気主成分同士の錯体であり、構造さえ未確定であった  $O_2-H_2O$  に応用した。

【 $O_2-H_2O$  の構造】最近の実験で得られた回転定数 [1] を基に絞りこんだ構造から MP2/aug-cc-pVTZ 法で  $O_2-H_2O$  の構造最適化を行った。その結果、従来報告されていた最安定構造 [2] (PGM) よりもエネルギーの低い新たな安定構造 (NGM) が得られた (図 1)。PGM、NGM は共に平面構造なので、単体同士の相対配向を決定するため、面内変角に対応する 2 次元ポテンシャル面を作成し核の Schrödinger 方程式を数値的に解いて振動解析を行った。ポテンシャル面の計算には  $O_2$  の  $\pi$ 、 $\pi^*$  に対応する 4 軌道を活性空間とした 2 配置 SCF ( $\pi^4\pi^{*2}, \pi^2\pi^{*4}$ ) 及びその 2 配置を参照配置とした MRSDCI/aug-cc-pVTZ 法を用いた。CI エネルギーには Davidson 補正、結合エネルギーには CP 補正を行った。

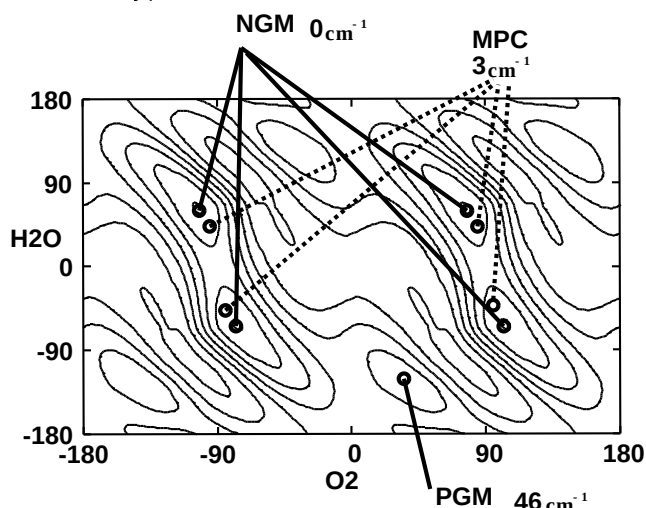
図1  $O_2-H_2O$  の構造

【非調和振動解析】全ての振動解析には本研究室で開発した有限要素法によるプログラムを用いた。 $O_2$  と  $H_2O$  の面内回転に対し、4つの等価な構造があるためポテンシャル面は4極小型となる (図 2)。得られた  $v=0$  の振動基底波動関数が確率最大値をとる平衡構造は、MPC 構造 (図 1, 図 2) であり、この構造は実験値の回転定数を再現する。その他の分子間

モードを独立モード近似して得られた基本振動数を表1にまとめた。零点補正すると結合エネルギーはわずか 0.077kcal/mol である。

【平衡定数の計算】  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  の平衡定数は、錯体の分子分配関数  $Q_{comp}$  と単体の分子分配関数の積  $Q_{\text{O}_2}Q_{\text{H}_2\text{O}}$  の比 ( $Q_{comp}/Q_{\text{O}_2}Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ) より求めた。分子分配関数は各分子の並進、回転、振動、電子分配関数の積であり、並進、回転分配関数は解析式を用いて計算した。一方、振動分配関数は全振動モードに対する非調和振動解析から得られた振動準位から計算した。電子分配関数は、錯体のゼロ点補正した結合エネルギーから計算した。非調和性を用いた準位を用いて平衡定数を計算したところ伴う減少を予測できた。一方、調和近似では零点エネルギーを過大評価するため、結合エネルギーが正となり、実験と矛盾することも分かった。

【存在量予測】 得られた平衡定数を用いて大気中の  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  錯体の存在量を、温度、湿度、 $\text{O}_2$  存在量の観測値から見積もった所、錯体の存在量は従来の予測よりずっと小さいことが分かった。



|                            | 得られた振動数 | 調和振動数 |
|----------------------------|---------|-------|
| 分子間伸縮                      | 44      | 86    |
| 分子間面内逆旋                    | 48      | 113   |
| 分子間面内同旋                    | 19      | 40    |
| 分子間面外変角                    | 57      | 88    |
| 分子間ねじれ                     | 2.8     | 134   |
| $\text{O}_2$ 伸縮            | 1623    | 1692  |
| $\text{H}_2\text{O}$ 対称伸縮  | 3750    | 3818  |
| $\text{H}_2\text{O}$ 変角    | 1605    | 1609  |
| $\text{H}_2\text{O}$ 逆対称伸縮 | 3832    | 3944  |

(単位  $\text{cm}^{-1}$ )

図2 面内ポテンシャル

表1 得られた振動数と調和振動数

#### 【参考文献】

- [1] Y Kasai private communication
- [2] I.M.Svishchev and R.J.Boyd,J.Phys.Chem.A 102(1998)7294-7296
- [3] V.Vaida and J.E.Headrick,J.Phys.Chem.A 104(2000)5401-5412