

1P051 2次元振動波動関数を用いたAr-CO₂, (CO₂)₂の構造の同位体効果の計算

(城西大理) ○尾崎 裕, 紺野 東一, 福田 真一

【序】 van der Waals 錯体の構造の同位体効果は、主として広く浅い分子間ポテンシャル上の分子間振動波動関数の広がり同位体効果に由来し、そのため分子間ポテンシャルに対して直接的な情報をもつと考えられる。我々はこれまでAr-¹²C¹⁸O₂, (¹²C¹⁸O₂)₂の構造を高分解能赤外分光法で決定し、錯体形成による分子内ポテンシャルの変化や構造の同位体効果について調べてきた。^{1,2)} 今回、分子間ポテンシャルと構造の同位体効果の関係をより詳しく調べるため、分子間ポテンシャル上で2次元振動波動関数を解き、平均構造を計算して同位体効果を求めて実験値と比較した。

【計算方法】分子間ポテンシャル Ar-CO₂の分子間自由度は2である(図1)。Hutsonらは熱力学データや分子定数をもとに、最もよく実験値を再現するAr-CO₂の分子間ポテンシャルを報告している。³⁾ 本研究でもHutsonらのポテンシャルを計算に用いた。一方(CO₂)₂の分子間自由度は4であり(図2)、ポテンシャルは量子化学計算の報告があるだけである。⁴⁾ そのため(CO₂)₂についてはGaussian03プログラムを用いて、結合距離を含む3つの2自由度の組合せに対して2次元ポテンシャル面を計算して用いた。計算にはMP2法を用い、基底系は6-311G(3df)とし、counterpoise補正してエネルギーを求めた。

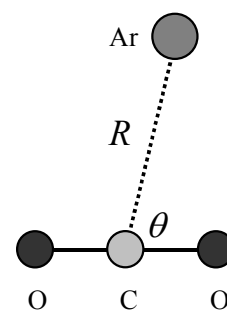


図1 Ar-CO₂の分子間構造パラメータ

波動関数と構造計算 Ar-CO₂では2つの分子間構造パラメータ、 R と θ 、について計算をおこなった。一方、(CO₂)₂では実験値として得られる分子間距離 R を含む3種類の2構造パラメータの組合せ(R と θ , R と α , R と β , 図2参照)について計算を行った。どの場合も、角度方向の波動関数を25個のルジャンドル多項式 $P_n(\cos\theta)$ 、 $n=0-24$ で展開し、展開の結果得られる25個の R の関数、 $\Psi_n(R)$ 、に対する方程式を、 $R=2.5-4.9$ Åの範囲でJohnsonの方法⁵⁾を用いて解いた。 $R=3.46$ Åでなめらかに接続することにより固有値と固有関数を求めた。得られた零点振動の固有関数から回転定数 A, B, C の期待値を計算し、実験で用いられている古典的な換算式

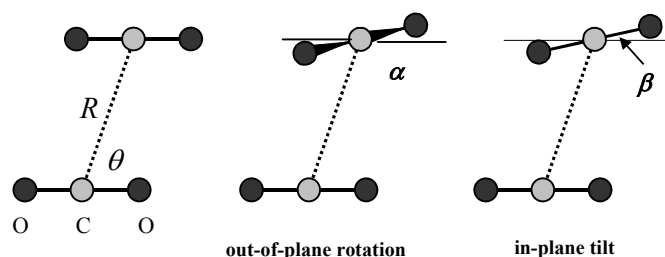


図2 (CO₂)₂の分子間構造パラメータ

表1 Ar-CO₂の構造パラメータの比較

		計算値	実験値
Ar- ¹² C ¹⁶ O ₂	$R/\text{\AA}$	3.5047	3.5039(2) ⁶⁾
	θ	82.84°	83.10(2) ⁶⁾
Ar- ¹² C ¹⁸ O ₂	$R/\text{\AA}$	3.5016	3.4981(8) ¹⁾
	θ	83.05°	83.26(6) ¹⁾
同位体差	$\Delta R/\text{\AA}$	-0.0031	-0.0058(8)
	$\Delta\theta$	0.21°	0.16(6) ¹⁾

$$\text{Ar-CO}_2: R = \left(\frac{k}{\mu} (1/C - 1/b) \right)^{1/2} \quad \sin \theta = \frac{b}{A} \left(\frac{C-A}{C-b} \right)^{1/2}$$

$$(\text{CO}_2)_2: R = \left(\frac{k}{\mu} (1/C - 2/b) \right)^{1/2} \quad \sin \theta = \frac{b}{2A} \left(\frac{2(C-A)}{2C-b} \right)^{1/2}$$

を用いて結合距離 R と角度 θ に変換した。ここで $k = 505379 \text{ MHz u}\text{\AA}^2$ は換算定数、 μ は2量体の換算質量、 b は CO_2 単量体の回転定数である。

【結果と考察】 Ar-CO_2 $\text{Ar-}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ と $\text{Ar-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ に対する構造パラメータの計算値と実験値を表1に示した。実験と計算どちらでも $\text{Ar-}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の結合距離 R は $\text{Ar-}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ よりも短くなったが、同位体差は実験値に比べて計算値のほうが小さい値になっている。実験値には誤差もかなりあるが、ポテンシャルも改良の余地があるようにみえる。一方、角度 θ に対する同位体効果は実験値の誤差範囲内で一致している。

(CO₂)₂ 図3に3種の構造パラメータの組に対する零点振動波動関数を等高線で示した。角度方向の広がりには θ では半値幅 6° と小さいが β では半値幅 15° 、 α では 25° と面外回転の波動関数が大きく広がっている。表2にこれら3組による結合距離 R と角度 θ に対する同位体効果をまとめた。結合距離 R の同位体効果は3組の計算結果すべてにおいてみられたが、

実験結果と比べるとそれぞれ小さな値であった。このことから R の同位体効果はほとんどすべての分子間振動が寄与して生じていることがわかる。一方、角度 θ に同位体効果がないという実験結果は $R-\theta$ の計算で再現されている。

【文献】

- 1) Ozaki et al., Chem. Phys. Lett. **335** (2001) 188. 2) Konno and Ozaki, Chem. Phys. Lett. in press.
 3) Hutson et al., J. Chem. Phys. **105** (1996) 9230. 4) Tsuzuki et al., J. Chem. Phys. **109** (1998) 2169.
 5) Johnson, J. Chem. Phys. **69** (1978) 4678. 6) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc. **85** (1988) 13.
 7) Walsh et al., Chem. Phys. Lett. **142** (1987) 265.

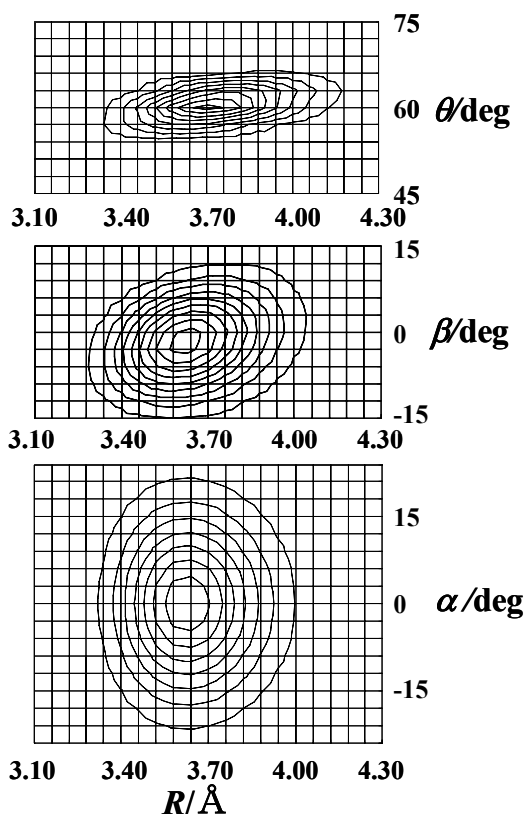


図3 $(\text{CO}_2)_2$ の $R-\theta$ 、 $R-\alpha$ 、 $R-\beta$ 2次元ポテンシャル上の零点振動波動関数

表2 $(\text{CO}_2)_2$ の構造パラメータの比較

		計算値			実験値
		$R-\theta$	$R-\beta$	$R-\alpha$	
$(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$	$R/\text{\AA}$	3.7243	3.6369	3.6257	3.6023(2) ⁷⁾
	θ	58.67°	57.89°	58.37°	57.96(2) ^{o 7)}
$(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$	$R/\text{\AA}$	3.7224	3.6349	3.6245	3.5947(11) ²⁾
	θ	58.67°	57.90°	58.35°	57.97(7) ^{o 2)}
同位体差	$\Delta R/\text{\AA}$	-0.0019	-0.0020	-0.0012	-0.0076(11)
	$\Delta\theta$	0.00°	—	—	0.01(7) ^o

(注) $R-\alpha$ と $R-\beta$ は θ を含まないので θ の同位体効果には直接寄与しない。