

## 白金希ガス化合物の理論的予測

( 北大院理 ) 武次ゆり子, 武次徹也, 野呂武司

【序】近年の希ガス化学の発展において理論計算は重要な役割を果たしてきた。1986 年に Frenking らは ab initio 計算により NgBeO(Ng=He, Ne, Ar)化合物が安定に存在する可能性を指摘し、その予測は 1994 年に Andrews らにより実験的に確認された。また Pyykkö は 1995 年に Au<sup>+</sup>と希ガス ( He-Xe ) の化合物の分子構造を予測し、[AuXe]<sup>+</sup>分子は 1998 年に Scholöder らにより確認された。2000 年以降、多数の軽希ガス化合物が実験的に確認され、また新たな化合物の存在が ab initio 計算により予測されている。本研究においては希ガスが化合物を生成するメカニズムを探るため、希ガスと最もシンプルな形で結合を生成する元素である Pt を対象に選び、PtNg 及び PtNg<sub>2</sub>(Ng=Ar, Kr, Xe)分子の平衡構造近傍のポテンシャル曲面を決定し、非調和効果を考慮した振動回転準位を求めた。

【計算方法】NgPt 及び NgPtNg (Ng= Ar,Kr,Xe)分子に対し CCSD(T)法を用いて基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)補正を含む構造最適化及び振動解析を行った。相対論効果は二次 Douglas-Kroll 法により考慮した。基底関数は土屋らの相対論最小基底を split し、関谷らの分極関数を加えて用いた。詳細を以下に示す。CCSD(T)計算では Pt の 5s, 5p 軌道からの内殻励起も考慮した。

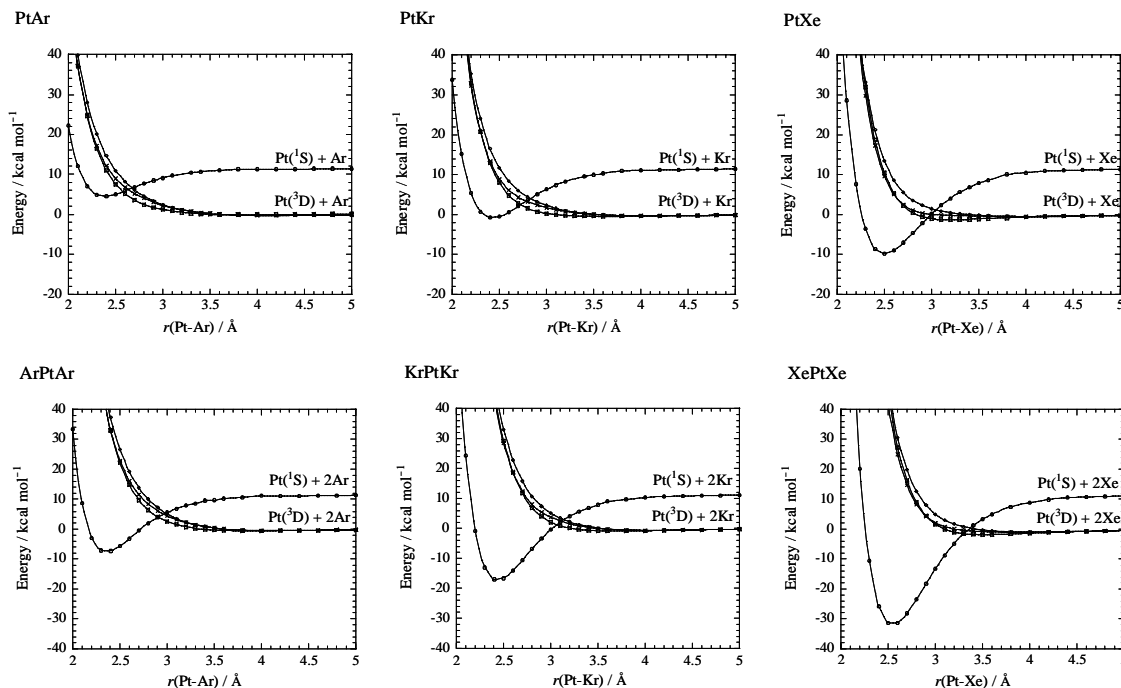
---

Pt	(23,23,23,23,23,1,1,1,1/23,23,23,23,2,1,1,1/11,11,11,1,1,1,1/10,4,2/2)
Ar	(13,13,13,1,1,1/8,8,1,1,1/3,1,1/1,1/2);
Kr	(17,17,17,17,1,1,1/12,12,12,1,1,1/9,1,1,1/1,1/2);
Xe	(21,21,21,21,21,1,1/16,16,16,16,1,1,1/12,12, 1,1/1,1/2)

---

電子状態計算は MOLPRO を用いて行い、平衡構造近傍のポテンシャル曲面を決定した。NgPt の分光定数は VIBROT(MOLCAS)を用いて求め、NgPtNg の分光定数は RVIB3 を用いて求めた。

【結果と考察】Pt の基底状態は <sup>3</sup>D((5d)<sup>9</sup>(6s)<sup>1</sup>)であり、第一、第二励起状態はそれぞれ <sup>1</sup>S((5d)<sup>10</sup>), <sup>3</sup>F((5d)<sup>8</sup>(6s)<sup>2</sup>)である。CCSD(T)レベルの <sup>1</sup>S と <sup>3</sup>D のエネルギー差は Pt の 5s,5p 軌道からの励起も考慮すると 8.5 kcal/mol となる。Figure に NgPt, PtNg<sub>2</sub> 分子のポテンシャルエネルギー曲線を示す。PtNg, PtNg<sub>2</sub> 分子の基底状態は <sup>1</sup> であり結合エネルギーは PtAr, PtKr, PtXe 分子のそれぞれに対して 7.3, 12.8, 22.1 kcal/mol、PtAr<sub>2</sub>, PtKr<sub>2</sub>, PtXe<sub>2</sub> 分子のそれぞれに対して 19.7, 29.4, 44.9 kcal/mol であった。PtAr(<sup>1</sup> )のポテンシャルエネルギー曲線の最小値は Pt(<sup>3</sup>D)+Ar の解離極限よりも高く PtAr(<sup>1</sup> )が分子として存在する可能性は低い、PtAr<sub>2</sub>(<sup>1</sup> )分子のエネルギー最小値は Pt(<sup>3</sup>D)+2Ar の解離極限よりも 8.2 kcal/mol 低い。Pt(<sup>3</sup>D)スピン軌道結合による分裂を考慮すれば結合エネルギーは 6.0 kcal/mol ほど小さくなる可能性があるが、PtAr<sub>2</sub>, PtKr<sub>2</sub>, PtXe<sub>2</sub> 分子の結合エネルギーは十分に大きく、分子として安定に存在する可能性は非常に高いと言える。Table 1 に NgPt の分光定数、Table 2 に NgPtNg の分光定数を示す。当日は NgPtNg の非調和効果を考慮した振動回転準位も併せて発表する。



**Figure** Potential energy curves for the lowest singlet ( $^1\Sigma^+$ ) and triplet ( $^3\Sigma$ ,  $^3\Pi$ ,  $^3\Delta$ ) states of Ng-Pt and Ng-Pt-Ng (Ng = Ar, Kr, Xe) as a function of Pt-Ng distance,  $r(\text{PtNg})$ .

**Table 1.** Spectroscopic constants for the singlet ground state of Pt-Ng, derived from CCSD(T) potential energy curves.

Parameter	Pt-Ar	Pt-Kr	Pt-Xe
$r_e$ (Å)	2.383	2.430	2.500
$BE_e$ (kcal/mol)	7.25	12.77	22.10
$BE_0$ (kcal/mol)	6.99	12.53	21.85
$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	184.7	168.8	172.6

$r_e$  = bond length;  $BE_e$  = binding energy;  $BE_0$  = binding energy from the zero-point vibrational energy level;  $\omega_e$  = harmonic frequency

**Table 2.** The equilibrium structure, the binding energy, and the harmonic frequency for the singlet ground state of Ng-Pt-Ng derived from the CCSD(T) potential energy surfaces.

Parameter	Ar-Pt-Ar	Kr-Pt-Kr	Xe-Pt-Xe
$r_e$ (Å)	2.352	2.435	2.546
$BE_e$ (kcal/mol)	19.65	29.43	44.92
$BE_0$ (kcal/mol)	18.75	28.64	44.11
$\omega_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	202.1	150.2	137.7
$\omega_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	307.8	263.4	296.3
$\omega_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	58.6	70.9	67.5