

## Ar-OH の分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定

(東大院総合\*、分子科学研究所\*\*) ○住吉吉英\*、船原一平\*、佐藤和也\*、  
大島康裕\*\*、遠藤泰樹\*

**【序】**我々はこれまでに、希ガスと2原子ラジカルからなる錯体 Ar-SH について、電子基底状態における分子間相互作用ポテンシャルの S-H 結合距離依存性をあらわに考慮した解析を行い、その有効性について報告した[1]。そのなかで純回転遷移および分子間変角振動運動を励起した振動回転遷移の遷移周波数を、Ar-SH/SD の両同位体について、微細および超微細分裂も含めて測定精度内 (10kHz 程度) で同時に再現できることを示し、更に分子間相互作用エネルギーの S-H 結合距離依存性を初めて明らかにした。最近我々は、より多くの分光データが報告されている Ar-OH の系について同様の解析を行った。Ar-OH の系では純回転遷移[2]、OH 振動励起状態への振動回転遷移[3]、および分子間振動状態間のエネルギー準位間隔[4]が報告されている。今回、これら全ての分光データを用いた最小2乗解析を行い、これまでで最も精度の高い分子間相互作用ポテンシャルを決定した。

**【観測】**Ar-OH については、以前報告されていた純回転遷移に加え[2] 40~46GHz 帯の、また Ar-OD については 21~39GHz 帯の純回転遷移をそれぞれ新たに観測した。観測は FTMW 分光法、および FTMW 分光法とミリ波光源を組み合わせた2重共鳴分光法を用いて行った。Ar-OH 錯体は、過酸化水素水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) を入れたタンクを通過させたアルゴンガスを、超音速ジェット中でパルス放電を行い生成した。Ar-OD の生成では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の代わりに D<sub>2</sub>O を用いた。

**【最小2乗解析】**解析には、OH ラジカルと錯体の振動回転、および分子間相互作用をあらわに含むハミルトニアンを用いた。R を OH の重心と Ar を結ぶ軸、r を OH 結合軸、θ (Ar...HO の配置を 0°と定義) を R と r の成す角と定義したヤコビ座標を用いると全ハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[ -R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J}-\mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V_{\text{inter}}(R, q, \theta) \\ + \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_m} \right) \left[ -r^{-1} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{(\mathbf{j}-\mathbf{l}-\mathbf{s})^2}{r^2} \right] + a_{so}(q) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \gamma(q) (\mathbf{j}-\mathbf{s}) \cdot \mathbf{s} + H_{hfs}(q) + V_{\text{mon}}(q),$$

と表される。ここで  $q = r - r_e$  である。右辺一行目は、錯体の運動エネルギーと分子間相互作用エネルギー項である。また2行目の第1、5項は、OH の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー項であり、 $a_{so}(q)$ 、 $\gamma(q)$  を含む項、および  $H_{hfs}(q)$  は、それぞれ OH のスピン-軌道、スピン-回転、及び超微細相互作用項を表す。Ar-OH については OH 振動励起状態のデータを含むため、これら3つの項の  $q$  依存性も考慮し、OH 単体の  $v_{\text{OH}}=0, 1, 2$  における実測値を再現できるようにした。ただし Ar-OD については振動基底状態のデータしか得られていないため、OD 単体の振動基底状態の値を用いた。

分子間相互作用ポテンシャル  $V_{\text{inter}}(R, q, \theta)$  は、OH の縮重した <sup>2</sup>Π電子状態に由来して A' 状態と A'' 状態のポテンシャル面が存在する。実際の解析ではその線形結合をとり、平均  $((V_{A'} + V_{A''})/2)$ 、および差  $((V_{A'} - V_{A''})/2)$  ポテンシャルとして取り扱った。またその初期値には、aug-cc-pVTZ に bond function を加えた基底を用いた RCCSD(T) 計算に、更に BSSE 補正を行って得た3次元のポテンシャル曲面を用いた。角運動量  $j$  の錯体軸 R への射影は量子数 P で表され、

( $2j+1$ )重のエネルギー分裂を与えるが、この  $P$  準位構造を持つ事がラジカル錯体の特徴であり、そのエネルギー準位構造は平均ポテンシャルの  $\theta$  依存性と密接に関連している。

基底関数は、回転波動関数には Wigner の回転行列 ( $j_{\max}=7.5$ ) を、分子間振動には調和振動子の固有関数 ( $v_{\max}=21$ ) を用いた。また OH 振動には OH 単体の Schrödinger 方程式を解いて得られた非調和振動波動関数 ( $v_{\text{OHmax}}=5$ ) を用いた。Discrete Variable Representation (DVR) 法[5]を用いてつくったハミルトニアン行列  $H$  について  $HX = XA$  を解き、固有ベクトル  $X$ 、および固有値  $A$  を得た。 $H$  の最大次元数は、Ar-OH で 18,500、Ar-OD で 27,750 であった。

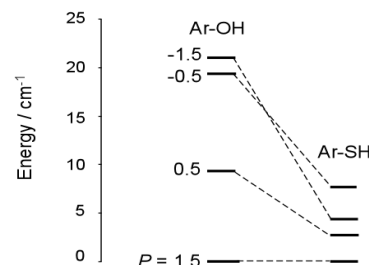
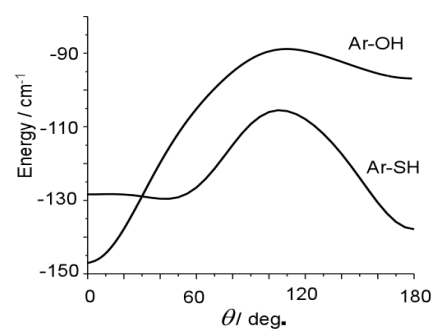
$H$  の対角化には Lanczos 法を用いた。これは次元数の大きな疎行列について最大又は最小の固有値を含む比較的少数の固有値の計算に適した手法で、振動基底状態の計算には有効である。しかし、 $v_{\text{OH}}=1$  や  $2$  などの振動励起状態の固有値を得るためには、中間に存在する多数の状態の計算が必要となり、膨大な計算時間とメモリが必要になる。そこで  $(H - \sigma I)^{-1} X = XA'$  の形に変形した固有方程式を解いた。得られた固有値から、 $\lambda_i = 1/\lambda'_i + \sigma$  により任意のエネルギー値  $\sigma$  近辺の固有状態だけを選択的に計算できる。ここで  $\lambda_i$  及び  $\lambda'_i$  は  $A$ 、および  $A'$  の  $i$  番目の要素を表す。 $(H - \sigma I)^{-1}$  の計算には、PARDISO ルーチン[6]を使用した LU 分解法によった。このルーチンは  $H - \sigma I$  の行列要素の再配列を行い、疎な  $L$ 、 $U$  行列を生成できることが特徴である。

ポテンシャル曲面の決定は現在報告されている全ての分光データを用いて行った。純回転遷移は、 $v_{\text{OH}}=0$  状態の  $J''=1.5 \sim 6.5$ 、 $v_{\text{OH}}=1$  の  $J''=1.5 \sim 3.5$ 、 $v_{\text{OH}}=2$  の  $J''=1.5 \sim 2.5$  (Ar-OH)、および  $v_{\text{OD}}=0$  の  $J''=1.5 \sim 5.5$  (Ar-OD)、更に Ar-OH については、IR-UV 2重共鳴分光による  $v_{\text{OH}}=1$ 、および  $v_{\text{OH}}=2$  の振動回転遷移[3]、誘導放出励起分光 (SEP)、による分子間伸縮振動  $\nu=1$  と分子間変角振動準位 ( $P$  準位) 間隔である[4]。ただしマイクロ波のデータの重み因子を 1.0 として、その他のデータについては、それぞれの実験誤差を考慮した重み因子を乗じて解析に用いた。全てのデータを実験誤差内で再現することができ、残差は 11.6 kHz であった。

**【結果】**今回決定した Ar-OH の平均ポテンシャルについて、その最安定点の  $\theta$  依存性を図に示す。Ar-SH のそれと比較して Ar-OH は大きな異方性をもつことがわかる。特に  $\theta=180^\circ$  でのエネルギー差は顕著である。図の下側には  $P$  準位構造を示した。平均ポテンシャルの異方性が大きいと、Ar-OH の  $P$  準位のエネルギー間隔は Ar-SH のそれよりも広い。また  $P=-0.5$  と  $-1.5$  の順序が2つの錯体間で逆転している。これは  $\theta=180^\circ$  での大きなポテンシャルエネルギーの差として解釈できる。

$\theta=0^\circ$ での分子間相互作用の O-H 結合距離依存性については Ar-SH との比較から、単体の双極子モーメントの変化として解釈できた。発表では、解析法、および決定した Ar-OH の 3次元分子間相互作用ポテンシャルの詳細について報告し、更に Ar-SH と比較した結果を示す。

**【文献】**[1] Y. Sumiyoshi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 123, 054325 (2005). [2] Y. Ohshima, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 95, 7001 (1991), Y. Endo *et al.* *Faraday discuss.* 97, 341 (1994), 佐藤和也、他 分子構造総合討論会講演要旨集 2D01 仙台 (1995). [3] K.M.Beck, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 162, 203 (1989), R.T.Bonn, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 112, 4942 (2000). [4] M.T.Berry, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 96, 7890 (1992). [5] S.E.Choi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 92, 2129 (1990). [6] <http://www.computational.unibas.ch/cs/scicom>



図