

Ar-CS のポテンシャルエネルギー曲面の決定

(東大院総合¹、群馬大²、広島大³、分子研⁴)

○新井田千聖¹・遠藤泰樹¹・住吉吉英²・高口博志³・大島康裕⁴

Determination of the Potential Energy Surface of Ar-CS

(The Univ. of Tokyo¹, Gunma Univ.², Hiroshima Univ.³, IMS⁴) Chisato Niida¹,

Yasuki Endo¹, Yoshihiro Sumiyoshi², Hiroshi Kohguchi³, Yasuhiro Ohshima⁴

Ar-CS is one of the important molecular complexes that contains an unstable molecule CS. In the present study, recently observed b-type transitions, $K = 1 \leftarrow 0$, $K = 2 \leftarrow 1$, and previously observed a-type transitions, $K = 0 \leftarrow 0$, $K = 1 \leftarrow 1$, and b-type transitions, $K = 1 \leftarrow 0$, for Ar-C³²S and Ar-C³⁴S have been simultaneously analyzed to determine a 3-dimensional potential energy surface of Ar-CS in the electronic ground state. Schrödinger equations in the Jacobi coordinate, R , θ , and r , are numerically solved to obtain energies of rovibrational levels using the DVR method. The 3-dimensional potential energy surface was determined by a least-squares fitting. Initial values of the potential energy were obtained from *ab initio* calculations at the RCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z level of theory. The fitted potential reproduces all the observed data in the microwave and millimeter wave regions.

【序】 Ar-CS は CS という不安定分子を含む基本的な閉殻系分子錯体の一つである。その回転遷移は過去に我々の研究室においてフーリエ変換マイクロ波分光法 (FTMW) を用いて、Ar-C³²S については 15 本の a-型遷移 ($\Delta K = 0$) と 5 本の b-型遷移 ($\Delta K \neq 0$)、Ar-C³⁴S についてそれぞれ 4 本の a-型遷移と b-型遷移が観測されていた。我々の研究室においてこれまでも原子-二原子分子からなる錯体については、高精度の *ab initio* 計算に基づき、その上のダイナミクスを計算することで遷移周波数を再現する 3 次元のポテンシャルエネルギー曲面の決定に成功している^[1]。この方法を Ar-CS について適用し、既存のデータに加えて新たに観測した遷移のデータと *ab initio* 計算の結果を組み合わせ、高精度の 3 次元分子間ポテンシャルエネルギー曲面の決定を試みている。今回はその途中経過について発表する。

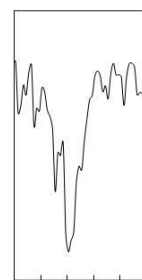
【観測】 Ar-CS 錯体は、0.1 %の CS₂ を Ar で希釈した混合ガスを超音速ジェット中でパルス放電を行うことにより生成した。 $K = 2 \leftarrow 1$ の b-型遷移の観測には FTMW-ミリ波二重共鳴分光法を用いた。Fig.1 に実際に観測した二重共鳴スペクトルの例を示す。

【解析】 解析に用いたハミルトニアンは、CS の振動と回転、錯体全体の振動と回転、原子・分子間相互作用を含むものであり、Fig.2 のようにヤコビ座標を定義すると下記のように書くことができる。

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[-R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V_{\text{inter}}(R, q, \theta) + \hat{H}_{\text{CS}} \quad (1)$$

$$V_{\text{inter}}(R, q, \theta) = V^{\text{sh}}(R, q, \theta) + V^{\text{as}}(R, q, \theta) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} &= G(R, q, \theta) e^{B(q, \theta)R} + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^6(|B(q, \theta)R|) \frac{C_6^l(q)}{R^6} P_l(\cos \theta) \\ &\quad + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^8(|B(q, \theta)R|) \frac{C_8^l(q)}{R^8} P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (3)$$



69858 69859 /MHz

Fig.1 $K=2 \leftarrow K=1$ の遷移

ここで、 $q = r - r_e$ と定義した。(1)式で右辺第1項は錯体の運動エネルギー項、第2項は原子・分子間相互作用項、第3項はモノマーのハミルトニアンである。また、(2)式において第1項は近距離相互作用、第2項は遠距離相互作用を表す。各パラメータの角度依存性はルジャンドル級数展開により、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} b^l(q) P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} [g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2] P_l(\cos \theta) \quad (5)$$

と表し、さらに各展開係数 $C_6^l(q)$ 、 $C_8^l(q)$ 、 $b^l(q)$ 、 $g_0^l(q)$ 、 $g_1^l(q)$ 、 $g_2^l(q)$ の q 依存性はテーラー展開の2次の項まで考慮した。基底関数には、回転部分に Wigner の回転行列、振動部分に調和振動子の固有関数をそれぞれ用いた。

3次元ポテンシャル曲面の初期値には、RCCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z レベルで $\theta=0^\circ$ 、 30° 、 60° 、 90° 、 105° 、 120° 、 150° 、 180° の8つの角度、 $R=3.0\sim 15.0$ Å、 $r=1.385\sim 1.685$ Åの領域に対して計 2072 点の *ab initio* 計算を行ったものを用いた。得られたエネルギーを(2)式に最小二乗フィッティングすることにより初期パラメータを決定した。

エネルギー固有値は、3次元ポテンシャル曲面上で Discrete Variable Representation 法 (DVR 法) を用いて Schrödinger 方程式を解くことにより得た。この手法は通常の基底関数を R および q の行列が対角になるようにユニタリー変換した基底関数でハミルトニアン行列をつくるという方法である。これにより、ハミルトニアン行列の運動エネルギー部分は多少複雑になるが、ポテンシャル部分が対角型となるため数値積分を行う必要がなくなる。様々な遷移に対応する周波数はこのハミルトニアン行列を数値的に対角化することにより得た。

【結果】今回の実験では、パリティ分裂を含めて新たに b-型遷移を 13 本観測した。Table 1 に新たに観測した遷移の例を示した。

これらの遷移のデータ

を再現するように決定したポテンシャル曲面の $q=0$ における最小エネルギー値を各角度についてプロットしたものを Fig.3 に示す。Fig.3 より、

Ar-CS は $\theta=110^\circ$ 付近に

エネルギーの極小をもち、T 型の構造が最安定であることがわかった。

今後は、CS の振動励起状態間での回転遷移を観測しポテンシャル曲面の q 依存性についての情報を得ること、さらに j と K の異なる状態間の遷移を観測し、極小値付近以外の角度部分についても精密に決定する予定である。また、Ar-C³⁴S についての観測データを増やすこと、希ガスを変えた Ne-CS や Kr-CS についても同様の方法によりポテンシャル曲面を決定し、Ar-CS と比較することを考えている。

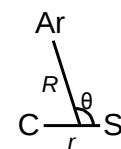


Fig.2 設定したヤコビ座標

Table 1 新たに観測した遷移

j'	J'	K'	j''	J''	K''	Parity	Obs./MHz	O-C ^a /MHz
2	2	2	1	3	1	1	69,197.971	-0.731
2	3	2	1	4	1	1	67,111.864	0.004
2	4	2	1	5	1	1	62,752.476	1.121
2	2	2	1	3	1	-1	69,858.420	-0.791
2	3	2	1	4	1	-1	66,011.902	-0.157
2	4	2	1	5	1	-1	64,400.977	0.736

^a Observed minus calculated frequencies

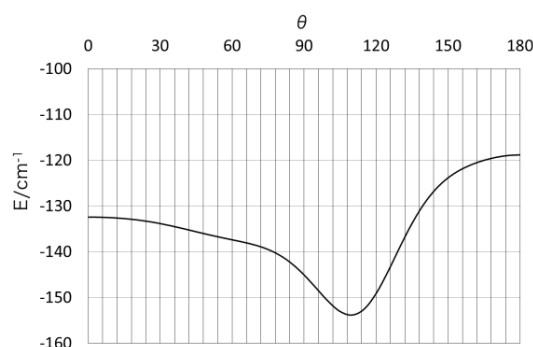


Fig.3 $q=0$ における最低エネルギー曲線