

# He-CO の 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定

(群馬大院理工) 大月康平・貴船 亮大・○住吉吉英

Three-dimensional potential energy surface for He-CO

(Gunma Univ) Kohei Ohtsuki, Akihiro Kifune, Yoshihiro Sumiyoshi

Three-dimensional potential energy surface for the He-CO complex has been determined by fitting high-resolution spectroscopic data including four isotopomers, He-CO, He-<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O, He-C<sup>18</sup>O, He-<sup>13</sup>C<sup>17</sup>O, and <sup>3</sup>He-CO. High-level *ab initio* calculations at the CCSD(T)-F12b/aug-cc-pv5Z level of theory were performed to obtain initial values in the least-squares analysis. The determined 3-D potential energy surface well reproduces the transition frequencies of IR spectroscopy for <sup>3</sup>He-CO.

**[序論]** ヘリウム原子と一酸化炭素から成るクラスターは、星間空間におけるパラ水素分子や He 原子と CO との間の衝突エネルギー移動過程をシミュレーションするプロトタイプモデルとしての興味から、赤外吸収分光 [1] やミリ波分光 [2] などの高分解能分光研究に加え、*ab initio* 計算の研究も行われている [3]。更に、*ab initio* 計算の分野においては、分散力に支配された分子間力を高精度に再現する近似法の評価において理想的な系であり、全自由度を考慮した分子間振動ダイナミクス計算とそれに基づいた分光データとの比較も行われている [3]。

我々は、過去に Ar-CO の分光データから高精度の 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面 (3DIPES) を決定できる事を報告し、また同様の手法により、He-CO の系についても 3DIPES を決定した [4]。しかしながら、He-CO の系については、結合エネルギーが 10 cm<sup>-1</sup> 未満であり、bound state が Ar-CO の系よりも圧倒的に少ないため、1 つの同位体の赤外分光データから決定した 3DIPES の精度は Ar-CO のそれと比べて低かった。今回、5 種類の同位体の高分解能分光データを同時解析する事で、より精度の高い 3DIPES を決定する事が出来た。

**[解析]** CCSD(T)-F12b/aug-cc-pv5Z レベルの *ab initio* 計算を行い、He と CO の重心間距離を  $R$ 、CO 結合距離を  $r_{CO}$ 、He...CO の配置を  $\theta=180^\circ$  とするヤコビ座標上で合計 2976 点の分子構造 ( $3.1 \text{ \AA} < R < 20 \text{ \AA}$ ,  $1.0 \text{ \AA} < r_{CO} < 1.4 \text{ \AA}$ ,  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ) に対する分子間相互作用ポテンシャルエネルギーを得た。これをモデル関数 [5] にフィットしてパラメーター化し (残差は 0.18 cm<sup>-1</sup>)、分光データの最小二乗解析における初期値として用いた。振動回転準位のハミルトニアンと基底関数、およびエネルギー固有値の計算方法は Ar-CO の解析 [4] と同様であり、詳細は省略する。He および CO の同位体効果は、換算質量の違いによるそれぞれの振動波動関数への影響として考慮した。更に CO の同位体間では、ヤコビ座標原点の移動の補正も考慮した。最小二乗解析の際の異なる分光データに対する重みは、最も分解能の高いマイクロ波分光データに対して 1.0、ミリ波分光データを 10<sup>-2</sup>、赤外分光データを 10<sup>-7</sup> とした。

**[結果と考察]** 全 143 本の遷移周波数を、重み 1.0 のマイクロ波のデータを基準として残差 16 kHz で再現する事ができた。決定した 3DIPES を用いて He-<sup>13</sup>C<sup>17</sup>O の核四重極子相互作用による超微細分裂を見積もったところ、実測値 8.8 kHz に対して、2.7 kHz と小さな値となった。分裂幅が最小二乗解析の残差よりも小さいため、超微細分裂から 3DIPES の精度を評価する為には、更に残差を現状の半分以下にする必要がある。分子間相互作用の大きさは、CO 結合距離の伸長に伴って増大する。これは分子間力が分散力に支配されている事を示している。

[1] C. E. Chuaqui, et al., J. Chem. Phys., 101, 39(1994), M.-C. Chan, et al., J. Chem. Phys., 105, 7910(1996), A. R. W. McKellar, et al., J. Chem. Phys., 110, 10766(1999).

[2] L. A. Surin, et al., J. Chem. Phys., 112, 4064(2000), A. V. Potapov, et al., Optics and spectroscopy, 106, 183(2009). [3] K. A. Peterson, et al., J. Chem. Phys., 123, 084314(2005),

[4] Y. Sumiyoshi, et al., J. Chem. Phys., 142, 024314(2015), 大月ら, 第 10 回分子科学討論会, 講演予稿集 3P002(2016). [5] R. R. Toczylowski, et al., J. Chem. Phys., 112, 4604 (2000).