

## 高分解能分子分光学の最先端 — スペクトルからポテンシャル曲面へ

## Current Topics of High-resolution Spectroscopy – from Spectra to Potential Surfaces

遠藤泰樹<sup>a</sup>, 住吉吉英<sup>a</sup>

Yasuki Endo and Yoshihiro Sumiyoshi

Two or three-dimensional potential energy surfaces have been determined for open-shell radical complexes, Rare-gas–OH and SH, using a free-rotor model considering all the couplings between various angular momenta existing in the radical complexes. Hamiltonian matrices upto 48,000 dimensions have been numerically diagonalized to obtain ro-vibronic energy levels within accuracies of microwave spectroscopy. All the observed data, including those of isotopomers, OD or SD, and those of excited vibrational states of the OH monomer for the case of Ar–OH, have been successfully fitted, yielding fairly precise 2 or 3-dimensional potential energy surfaces. It is expected that the method could be extended to more complex systems.

**Keywords:** high-resolution spectroscopy, molecular complex, intermolecular potential, large amplitude motion, angular momenta

## 1. はじめに

分子分光学, 特に回転状態まで分離した高分解能分光学は, 観測されたスペクトルの解析から, 回転定数を始め, 多くの分子定数を得て, それを元に分子の構造を精密に決定してきた。振動回転スペクトルや, 数多くの振電バンドを含む電子スペクトルなど, より多くの分光学的情報が得られる場合には, 分子のポテンシャル曲面に関する知見も得ることができる。2 原子分子の場合には, ポテンシャル曲面は 1 次元のポテンシャル曲線となるので, 多くの場合に非常に高い精度でこれを決定できる。しかしながら, 3 原子分子以上になると運動の自由度が大きくなり, 広い範囲の分子間ポテンシャルを実験的に決定することは困難になる。

通常の安定分子について大域的なポテンシャル曲面に関する情報を得ようとすると, 非常に高いエネルギー状態のスペクトルまで精密に観測する必要がある。これに対し, 弱い分子間力で結合した分子錯体の場合, 分子間結合の座標に関し, 低い励起エネルギーでもポテンシャル曲面の広い範囲に及ぶ大振幅運動をしており, このような系のスペクトルの精密な解析から, 精度の高い分子間ポテンシャルを決定できる可能性がある。さらに, このような分子錯体のポテンシャルは, 分子間力の大きさ, その異方性を議論し, 分子集合体の物性を理解する際の基本データとなる。そのような観点から, これまでも数多くの分子錯体のスペクトルが観測され, 分子間の大振幅運動を解析する努力がなされてきている。

このような系のなかで, 希ガスと 2 原子分子からなる系

は, 最も単純で精密に分子間ポテンシャルを決定できる系として, 早くから注目を集め研究されてきた。最も良く研究されているのは, 希ガスとハロゲン化水素との錯体である。分子間振動と錯体全体の回転運動を記述するのに, 自由回転子の基底関数を用いて分子間相互作用ポテンシャル中の運動を記述する自由回転子モデルを用いて観測されたスペクトルを解析し, 大域的な分子間ポテンシャルを決定することが行われている。

さらにハロゲン化水素の代わりに OH や SH のような開殻のラジカル種を含む錯体のスペクトルも観測され, その大振幅運動の解析が行われている。このような開殻の 2 原子ラジカルの場合, 不対電子に起因する電子の軌道角運動量や, 電子スピン, 核スピンなどの角運動量が錯体の内部運動や, 錯体全体の回転などと相互作用し, 非常に複雑なエネルギー準位構造を持つ。一方でその複雑なエネルギー準位構造は, 分子間ポテンシャルに関する情報を豊富に含んでいることでもある。従って, このようなラジカル錯体の解析は, 種々の相互作用の影響を適切に扱うことができれば, 閉殻のハロゲン化水素などで行われた以上の精度で分子間ポテンシャルを決定する可能性を与えてくれる。

本稿で述べる研究では, 上で述べた自由回転子モデルを開殻のラジカル錯体に適用して, その相互作用ポテンシャルを精密に決定した。その際, 相互作用ポテンシャル中の内部運動の解析には, 適切な基底関数で展開した大次元のハミルトニアン行列を直接対角化してエネルギー準位を求めるという方法を用いる。さらに, このようにして得たエネルギー準位を観測されたスペクトルデータと最小自乗あてはめを行い, ポテンシャルを決定した。

<sup>a</sup>東京大学大学院総合文化研究科  
連絡先 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1  
電子メール endo@bunshi.c.u-tokyo.ac.jp

## 2. 理論と計算法

### 2.1 ハミルトニアン

本稿で考慮する系は、 $^2\Pi$ の電子状態を持つ 2 原子ラジカルと、希ガスとの錯体である。 $^2\Pi$ の電子状態を持つラジカルは、電子の軌道角運動量、スピン角運動量が存在するため<sup>1</sup>、錯体内の運動と合わせ、以下のような角運動量の結合を考える必要がある<sup>2</sup>。

$$\mathbf{n} = \mathbf{r} + \mathbf{l}, \quad \mathbf{j} = \mathbf{n} + \mathbf{s}, \quad \mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{L}, \quad \mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$$

ここで  $\mathbf{r}$  は 2 原子ラジカル単体の内部回転の角運動量、 $\mathbf{l}$  は電子の軌道角運動量である。それらが結合して単体の角運動量  $\mathbf{n}$  となる。 $\mathbf{n}$  はさらに電子スピン角運動量  $\mathbf{s}$  と結合して  $\mathbf{j}$  となる。これらの角運動量は、錯体の場合、単体のそれであることを表すため小文字で表記する。 $\mathbf{j}$  は錯体全体の回転  $\mathbf{L}$  と結合し、核スピンを除く全角運動量  $\mathbf{J}$  を生じる。 $\mathbf{J}$  はさらに核スピン角運動量  $\mathbf{I}$  と結合し、全角運動量  $\mathbf{F}$  となる。厳密には  $F$  のみが良い量子数である。単体の 2 原子ラジカルの場合に対応して  $\mathbf{l}$  と  $\mathbf{s}$  の分子軸への射影を  $\lambda$  および  $\sigma$  で表す。この場合も小文字を使用する。また、 $\omega = \lambda + \sigma$  も使用する。 $\mathbf{L}$  は錯体軸に直交するため、その錯体軸上への射影は存在しない。 $\mathbf{J}$  と  $\mathbf{j}$  の錯体軸への射影を  $P$  とする。これらを図示すると図 1 のようになる。

ここで考えるハミルトニアンは、錯体の運動エネルギー項  $T^c$ 、2 原子分子の運動エネルギー項  $T^m$ 、そのスピン軌道相互作用項  $H_{so}$ 、スピン回転相互作用項  $H_{sr}$ 、超微細相互作用項  $H_{hc}$ 、分子間ポテンシャル項  $V(R, q, \theta)$ 、および 2 原子分子の結合のポテンシャル項  $V_{mon}(q)$  などからなる。ここで、2 原子分子の結合距離の変位を、 $q = r - r_e$  とした。

3 つの構成原子の相対座標を図 2 のようなヤコビ座標系で表すと、このハミルトニアンは、あらわな形で

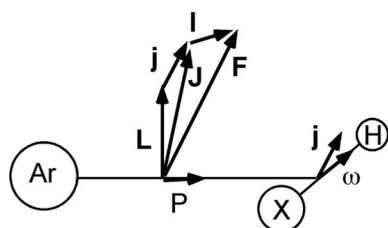


Figure 1. Coupling Scheme of an atom-diatom complex

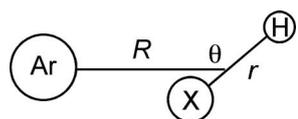


Figure 2. Coordinate system for the atom-diatom system

$$\begin{aligned} H = & T^c + V(R, q, \theta) + T^m + H_{so} + H_{sr} \\ & + H_{hc} + V_{mon}(q) \\ = & \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[ -R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V(R, q, \theta) \\ & + \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_m} \right) \left[ -r^{-1} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{(\mathbf{j} - \mathbf{l} - \mathbf{s})^2}{r^2} \right] + a_{so}(q) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \\ & + \gamma(q) (\mathbf{j} - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{s} + H_{hc}(q) + V_{mon}(q) \end{aligned}$$

と書ける。ここで  $\mu$  は希ガスと 2 原子分子の換算質量、 $\mu_m$  は 2 原子分子の換算質量、 $a_{so}(q)$ 、 $\gamma(q)$  は 2 原子分子のスピン軌道相互作用定数およびスピン回転相互作用定数である。ここでは、それらの単体の結合長依存性も考慮する。さらに、電子励起状態からの摂動も  $\lambda$ -型 2 重項分裂として考慮する。

本稿の解析では、単体の振動もあらわに考慮した。ここで、2 原子分子の結合のポテンシャル項  $V_{mon}(q)$  は、

$$V_{mon}(q) = -D_e [(1 + a_1 q + a_2 q^2 + a_3 q^3 + a_4 q^4) \times \exp(-a_1 q) - 1]$$

の形のものを使用した。 $q$  に依存する単体の分子定数は、すべて

$$X(q) = X_0 + X_1 q + \frac{1}{2} X_2 q^2$$

の形に展開し、既知の単体の基底状態および振動励起状態の分子定数に最小自乗あてはめをして展開係数を決めた。

錯体の分子間ポテンシャル項  $V(R, q, \theta)$  は、単体が縮重した電子状態を持つため、二つの断熱ポテンシャルからなる。その一つは錯体が非直線の時、不對電子軌道が錯体面外の  $\pi$  軌道を占める  $A'$  状態、もう一つは面内の  $\pi$  軌道を占める  $A''$  状態である。ハミルトニアン中には、それらを、平均ポテンシャル  $V_{\Pi}$  と、差ポテンシャル  $V_2$  の形で取り込む。本稿で扱った系のように二つのポテンシャルの差が比較的小さな系では、エネルギー準位はほとんどこの平均ポテンシャルで決まる。この平均ポテンシャルは、電子状態に縮重のない錯体の場合と同様に表せ、本解析では、

$$V_{\Pi} = \varepsilon(q, \theta) \times \left[ \frac{6u(R, q, \theta)^{n(r, q, \theta)} - n(R, q, \theta)u(R, q, \theta)^6}{n(R, q, \theta) - 6} \right]$$

の形のものを用いた。但しここで、

$$n(R, q, \theta) = m(q, \theta) + \gamma_m(q) \left[ \frac{1}{u(R, q, \theta)} - 1 \right]$$

および

$$u(R, q, \theta) = R_m(q, \theta)/R$$

である。各因子は、角度依存性については球関数で、 $q$  依存性については  $q$  のべきで、以下のように展開した。

$$\varepsilon(q, \theta) = \sum_l (\varepsilon^l + \varepsilon^l q + \frac{1}{2} \varepsilon^l q^2) P_l(\cos \theta)$$

$$R_m(q, \theta) = \sum_l (R_m^l + R_{1m}^l q + \frac{1}{2} R_{2m}^l q^2) P_l(\cos \theta)$$

$$m(q, \theta) = \sum_l (m^l + m_1^l q + \frac{1}{2} m_2^l q^2) P_l(\cos \theta)$$

および

$$\gamma_m(q) = \gamma_{0m} + \gamma_{1m} q$$

これらの展開係数が、決定すべきパラメータとなる。

差ポテンシャルは、直線構造でゼロとなるポテンシャルで、後でも触れるようにパリティ分裂を与える。これには、以下のような形のものを使用した。

$$V_2(q) = \left[ \sum_{l=2}^5 \left( V_2^l + V_2^l q + \frac{1}{2} V_2^{ll} q^2 \right) C_2^l(\theta, 0) \right] \\ \times \exp \left\{ - \left[ (\beta + \beta' q) + (\alpha + \alpha' q) C_2^2(\theta, 0) \right] \right. \\ \left. \times (R - R_C) \right\} - \frac{\kappa C_2^2(\theta, 0)}{R^6}$$

また、同位体置換体 (SH に対して SD, OH に対して OD) のスペクトルも同時に解析したが、これらの同位体の場合、2 原子分子の重心の位置が変化するため、ヤコビ座標系で表したポテンシャルには、その効果を取り入れる必要がある。重水素置換体に対して、次のような関係で座標系を変換した。ここで  $\delta$  を同位体置換による重心の移動量で、 $t = \delta/R$  とすると、

$$R' = R(1 + t^2 + 2t \cos \theta)^{1/2}$$

および

$$\cos \theta' = (\cos \theta + t) / (1 + t^2 + 2t \cos \theta)^{1/2}$$

で重水素置換体の対応する座標が求められる。

## 2.2 基底関数

前項のハミルトニアンを、それぞれ単体の振動、錯体の振動、単体の回転および、錯体全体の回転の波動関数の直積からなる基底関数で展開し、ハミルトニアン行列を作る。さらに、これを数値的に対角化してエネルギー準位を求める。直積の形の基底関数は、

$$\psi = R^{-1} q^{-1} \sum_{j,P,\lambda,\sigma} \Phi_{j,P,\lambda,\sigma}^{J,M,S} \sum_v \chi_v(R) \sum_{v_s} \rho_{v_s}(q)$$

のように表す。ここで  $\Phi_{j,P,\lambda,\sigma}^{J,M,S}$  は角度部分の基底関数であり、後の 2 項はそれぞれ錯体間の振動、単体の振動の基底関数である。

錯体の角度部分の基底関数は、錯体全体の回転と単体の錯体内での内部回転を表す二つの Wigner の回転行列と、単体の不對電子の軌道運動、電子スピン関数の直積で以下のように表す。

$$\Phi_{j,P,\lambda,\sigma}^{J,M,S} = \left( \frac{2J+1}{4\pi} \right)^{1/2} D_{M,P}^{J*}(\alpha, \beta, 0) \\ \times \left( \frac{2j+1}{4\pi} \right)^{1/2} D_{P,\omega}^{j*}(\phi, \theta, 0) \psi_{s,\sigma} \psi_\lambda$$

ここで  $\alpha, \beta$  は錯体軸の空間での向きを表す方位角である。 $\theta$  は図 2 に示した錯体軸と単体軸との角度である。また、単体軸の周りの回転角を  $\phi$  とする。

さらに、この角度部分の基底関数に核スピン関数を結合させ、

$$|j, \omega, \lambda, \sigma, J, P, I, F, M_F \rangle \\ = |j, \omega, P \rangle | \lambda \rangle | s, \sigma \rangle | J, P, I, F, M_F \rangle$$

を得る。核スピン関数の結合には、coupled scheme を用いた。そのため、超微細相互作用の行列要素の計算には、規約テンソルの方法が必要となる<sup>6</sup>。さらに以下のような線形結合を取り、パリティの確定した波動関数とした。

$$|j, |\omega|, \sigma, J, P, I, F, M_F, \pm \rangle \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |j, \omega, \lambda, \sigma, J, P, I, F, M_F \rangle \right. \\ \left. \pm (-1)^{J-S} |j, -\omega, -\lambda, -\sigma, J, -P, I, F, M_F \rangle \right]$$

単体の振動の基底関数  $\chi_v(R)$  は、 $V_{\text{mon}}(q)$  を調和振動子で展開した非調和振動子の固有関数を用いた。一方、錯体の振動の基底関数は、錯体の伸縮振動に対応する振動数を持つ調和振動子の関数をそのままを用いた。

## 2.3 分子軌道計算

前項で与えたポテンシャル項の初期値は、非経験的分子軌道計算によって求めた。錯体全体を一つの分子として扱う超分子の方法により、相互作用ポテンシャルを求めた。本稿で扱う系はすべて分散力で結合した錯体なので、電子相関を適切に考慮する必要がある。ここではクラスター展開法、RCCSD(T)を用いた。弱い結合を精度良く記述するためには、十分自由度の大きな基底関数を用いる必要がある。ここでは、計算時間とのバランスを考え、aug-cc-pVTZを用いた。ここで分子軌道計算の際の基底関数は、2.2の基底関数とは異なるものであることに注意する必要がある。分子間力の記述にはこれだけでは不十分なので、さらに希ガスと2原子分子の重心の中間に(3s, 3p, 2d, 2f, 1g)の結合関数を入れた。また、錯体の相互作用ポテンシャルの計算には基底関数の重ね合わせ誤差が無視できないので、カウンターポイズ法による補正も行った<sup>3</sup>。

二つの電子状態、A'およびA''について角度を30°ごと、Rおよびqを0.05 Åごとに取り、各錯体ごとに、全体で千数百点のエネルギーを計算した。計算した二つの電子状態のポテンシャル面から、平均ポテンシャルと、差ポテンシャルを求め、それらを2.1のポテンシャル関数に最小自乗あてはめして係数を求めた。このようにして求めたポテンシャル関数の各係数を、実験で得たスペクトルの最小自乗解析の際の初期パラメータとした。実験データの最小自乗解析は非線形性が大きく、初期パラメータが良くないと最小自乗解析を収束させるのが困難であったが、上記のレベルの分子軌道計算は、解析したすべての系について十分良い初期パラメータを与え、最小自乗解析を安定に収束させ

ることができた。

## 2.4 エネルギー準位の計算

2.1 で与えたハミルトニアンを 2.2 の基底関数で展開し、ハミルトニアン行列を作る。それを数値的に対角化してエネルギー準位を計算する。ここで通常は、ポテンシャル項の行列要素の計算のために  $R$  や  $q$  に関する積分を実行する必要がある。2 原子分子の伸縮を考えない 2 次元解析の場合は、積分を直接実行することが可能であったが、3 次元ポテンシャルの場合、高次元の積分を評価する必要があり、これは現実的ではない。積分を直接評価しないで済む方法として DVR 法を用いた。これは、 $R$  あるいは  $q$  を対角化する行列を用いて、元のハミルトニアンをユニタリ変換するもので、運動エネルギー項が多少複雑になる代わりに、ポテンシャル項は積分を実行する必要がなく、 $R$  あるいは  $q$  の固有値の点での値をそのまま使うことができる<sup>4</sup>。単体の振動の量子数  $v_s$  については 5 ないし 7 まで、錯体振動の量子数  $v$  については 21 程度まで、錯体の内部回転を与える  $j$  については、7.5 から 11.5 程度の値までを取り込み、核スピンを含む全角運動量  $F$  以外の非対角要素をすべて考慮してハミルトニアン行列を作った。対角化すべき行列の次元は 18,000 から 48,000 次元程度であった。ハミルトニアン行列は、DVR 法を用いた場合、非ゼロの行列要素が極めて少ない疎な行列になる。そのため非ゼロの行列要素のみを計算機の中に保存することにより、数万次元の行列を主記憶上で問題なく取り扱えるようにした。また、行列の固有値の計算には、繰り返し法の一つであるランチョス法を用いた。これは、巨大な行列の最大、あるいは最小固有値から、少数個の固有値を効率的に計算できる方法である。基底状態の純回転遷移の計算には、最低エネルギーの固有値からせいぜい 10 個程度の固有値を求めれば充分であった。

さらに、Ar-OH の解析では、OH の振動励起状態のエネルギーも計算する必要があった。この時には、基底状態から数千  $\text{cm}^{-1}$  上の高いエネルギー状態の固有値を求める必要がある。ランチョス法をそのまま用いると、そのエネルギーの点まで数百個の固有値を計算する必要があり、実用的な計算はできない。このような途中の大きさの固有値を計算するには、元のハミルトニアン行列を

$$(\mathbf{H}-\sigma)\mathbf{X} = \mathbf{X}\Lambda'$$

のように変換した固有値問題として解く。このようにすると、任意に与えたエネルギー値  $\sigma$  の前後の少数の固有値をランチョス法で計算できる。問題点は、上記の逆行列の計算を数万次元の行列について効率的に行う必要があることと、一般にこの逆行列が疎な行列にならないことである。我々は PARDISO<sup>5</sup> というライブラリーを用いて LU 分解をすることで、この問題を解決した。このライブラリーは、元の疎行列を変換し、できるだけ疎な行列になるように LU 分解を行う。それでも元の行列に比べゼロでない要素

の数はかなり増えるが、1GB 程度のメモリーを持つ計算機で 2 万次元くらいの行列は、問題なく扱うことができた。

最小自乗計算のためには、固有エネルギーを最小自乗のパラメータで微分したヤコビアン<sup>6</sup>の計算が必要である。そのために、固有ベクトルを保存しておき、ハミルトニアン行列のパラメータの微分をユニタリ変換してヤコビアン行列を求めた。DVR 法を用いているため、その変換も必要である。ハミルトニアン行列の微分は、数値的に行った。

以上のような工夫で、各状態のエネルギー準位をマイクロ波分光の精度、10 kHz 程度までの精度で計算し、それを元に 100 本余りの観測データに対する最小自乗計算を、1 時間/回程度の計算時間で実行できるようになった。

## 3. 実際の解析例

本稿で紹介する研究で取り扱った系は Ne, Ar, Kr 等の希ガスと、2 原子のラジカル OH(OD), あるいは SH(SD) との錯体である。これらのラジカルはいずれも  $^2\Pi_1$  の電子基底状態を持つ。この状態はスピン軌道相互作用により大きく分裂しており、下の準位は  $\Omega = 3/2$  の状態である。超音速ジェット中のマイクロ波分光で観測できるのは、この  $\Omega = 3/2$  の状態であり、その中でも単体の内部回転状態として、 $j = 3/2$  に相関する状態である。この状態の 2 原子ラジカルが希ガスと錯体を形成した場合、希ガスの影響により  $j$  の錯体軸への射影成分に対応した状態の分裂が生じる。その射影を  $P$  で表す。 $j = 3/2$  の状態からは、 $P = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  の 4 つの状態が生じる。この 4 つの準位の順序は分子間ポテンシャルの異方性によるが、今回取り扱った OH, SH の系ではすべて  $P = 3/2$  が基底状態であった。後で示すが、その他の状態の順序、エネルギー間隔は系ごとに異なっていた。錯体の内部回転の励起状態としては、 $j = 5/2$  や  $7/2$ ... 等の状態が存在する。それらは 6 ないし 8 個の  $P$  準位に分裂する。また、錯体間の伸縮振動の励起状態も存在する。

上で挙げた状態のそれぞれのエネルギー準位は主として平均ポテンシャルにより決定される。対称性の異なる二つの状態の差である差ポテンシャルは、錯体全体の波動関数のパリティに依存する分裂、パリティ分裂を与える。これは  $^2\Pi$  分子の  $\Lambda$ -型 2 重項分裂に似ているが、その分裂を与えているのは、起源の異なる項である。さらに、マイクロ波分光では分解能が高いため OH や SH の水素核による超微細分裂が観測される。超微細分裂は、 $P$  の異なる状態間などにも行列要素を持つため、マイクロ波分光で基底状態の回転スペクトルを精密に測定し、精度の高い解析を行うことで  $P$  準位構造、あるいはポテンシャル面の比較的広い領域を実験的に決定できる。

### 3.1 Ar-SH

Ar-SH は Ar-OH と並んで、2 原子ラジカルと希ガスとの錯体の典型的な例で、Ar-OH に次いで良く研究されて

いる。我々は、この系とその同位体種 Ar-SD のスペクトルをフーリエ変換マイクロ波分光法で観測した。観測できる遷移は、基底状態にあたる、 $P = 3/2$  状態の純回転遷移である。観測された遷移を大振幅運動を考慮しない実効的な  ${}^2\Pi$  分子のハミルトニアンで解析すると、見かけ上の遠心力歪み定数が負になるなど、通常の剛体分子とは異なる振る舞いをする。また、大振幅運動を考慮した 2 次元のポテンシャルでの解析では、SH と SD のスペクトルを同時

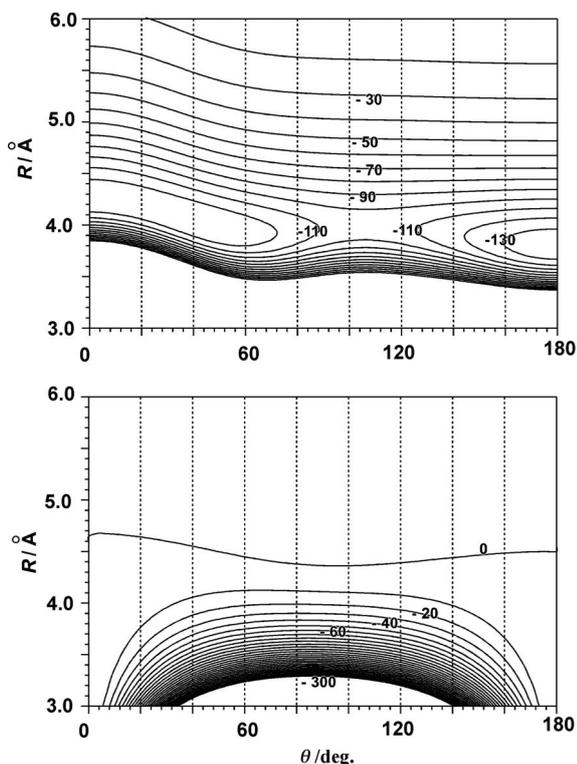


Figure 3. Intermolecular potential for Ar-SH. The upper trace is the average potential and the lower trace the difference potential.

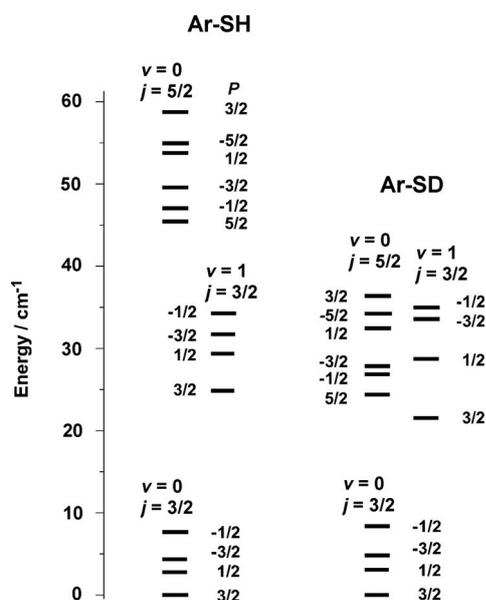


Figure 4. Energy level diagram for the internal motions of Ar-SH and Ar-SD.

に最小自乗解析するためには、見かけ上の補正項を導入する必要があった。

その後、新たにミリ波との 2 重共鳴分光法を導入することにより、純回転スペクトルのみならず、 $P = 3/2$  から  $1/2$  への遷移を観測したので、これらを含めた最小自乗解析を行うために、SH の振動も考慮した 3 次元ポテンシャルでの解析が可能になるようにした。その結果、ミリ波の 2 重共鳴スペクトル、SH、SD の純回転スペクトルすべてを、特に実効的な補正項を導入することなく、ほぼそれぞれの実験手法の測定精度の残差で最小自乗解析することができるようになった<sup>6</sup>。

図 3 に  $q = 0$  ( $r = r_e$ ) の 2 次元のポテンシャル断面 (Ar と SH の相互作用ポテンシャル) を示す。上が平均ポテンシャルで、下が差ポテンシャルである。平均ポテンシャルの異方性は、初期値とした分子軌道計算からほとんど変わっていないが、各  $q$  でのポテンシャルの極小値を与える  $R$  の値は、実験値の方がすべての角度でほぼ  $0.03 \text{ \AA}$  程度短くなっていた。

今回の結果を基にこの錯体の内部運動の低い励起状態のエネルギー準位をプロットすると図 4 のようになる。図で  $j = 5/2$  の状態は SH の内部回転の励起状態であり、単体の回転状態  $J = 5/2$  に関連した準位である。 $j = 3/2$  状態とのエネルギー差約  $50 \text{ cm}^{-1}$  は単体のそれ、約  $47 \text{ cm}^{-1}$  と良く対応している。また、この状態では、単体での  $M_J$  の縮退が錯体形成により  $P$  の異なる 6 つの準位に分裂している。また、 $v = 1$  とあるのは錯体の分子間伸縮振動の励起状態である。この図で示した準位構造は、レーザー分光の結果を良く再現している<sup>7</sup>。

### 3.2 Rg-SH (Rg = Ne, Kr)

Ar 以外の希ガス、Ne と Kr との錯体の純回転スペクトルも観測している。これらについては、D 置換体のスペクトルを観測していないので、2 次元のポテンシャルのみを決定している。ポテンシャルの形状は、Ar の系と大きくは異ならないが、Ne では異方性が極めて小さく、差ポテンシャル  $V_2^2$  によるパリティ分裂の回転量子数  $J$  の依存性に、異常が見られている。この一見異常なパリティ分裂も

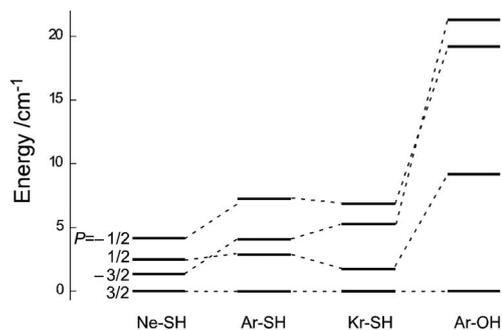


Figure 5. Comparison of the P-structures for Rg-SH and Ar-OH. Separations of the P-stacks are smaller for the SH complexes due to smaller anisotropy of the potential.

2次元ポテンシャル上の大振幅運動のモデルで完全に説明できた。図5にこれらの錯体の  $P$  準位構造を Ar-SH, Ar-OH の結果も含め示す。

### 3.3 Ar-OH

希ガスと OH の錯体は SH の錯体以上に詳しく研究されている<sup>8</sup>。すでに1977年に低温のマトリックス中にその存在が示唆されていたが、気相のスペクトルが観測されたのは、1980年代の末で、レーザー励起蛍光法により検出された。純回転スペクトルも、すでに1991年に観測されていた。しかし、当時は大振幅運動をあらわに解析し、マイクロ波分光の精度でスペクトルを説明することは困難であった<sup>9</sup>。最近になって大振幅運動をあらわに取り扱い、精度の高い解析が可能になったため、再度この系を取りあげた<sup>2</sup>。この系で特筆すべきは、近紫外の電子遷移を用いた誘導放出分光 (SEP 分光) や、赤外-紫外 2 重共鳴分光などで、基底状態の振電構造がかなり詳しく観測されていることである。そこで、SH の系に対して我々が用いた解析法を用いて、マイクロ波領域の純回転遷移のみならず、これらのデータもすべて含めた解析をこの Ar-OH の系に対して適用した。

Ar-OH の系では、赤外-紫外 2 重共鳴分光により OH の振動励起状態への振動回転遷移が観測されている<sup>10</sup>。これは、OH の伸縮も含めた 3次元ポテンシャルを決定する上では重要なデータである。また、我々のマイクロ波分光では、OH の振動励起状態の純回転遷移が  $\nu_{\text{OH}} = 1, 2$  まで観測されている。そのため、2.4 の後半に説明したように OH の振動励起状態のエネルギー準位も計算できるよう解

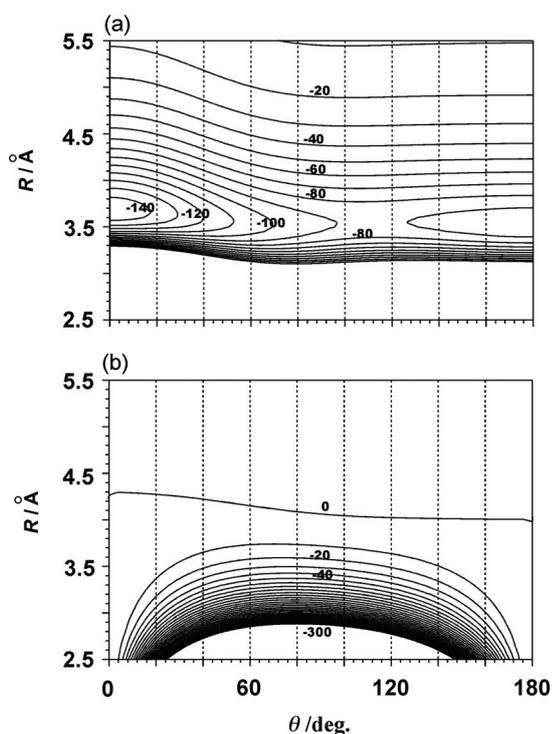


Figure 6. Average and difference potentials for Ar-OH.

析プログラムを変更し、励起状態の純回転遷移や赤外-紫外 2 重共鳴分光のデータなどをすべて含むような最小自乗解析を行った。最終的には、ポテンシャル項に関しては16個のパラメータを動かすことにより、OH の振動励起状態の遷移や OD の遷移を含め、マイクロ波の遷移に対しては12 kHz 程度の残差、および赤外-紫外 2 重共鳴分光法や SEP 分光法でもその実験誤差程度の残差で実験データを再現することができた。

決定した平均ポテンシャル、差ポテンシャルを図6に示す。一見した傾向は SH のそれと似ているが、SH に比べ直線 Ar-HO の構造のエネルギーがより深く、角度に対する異方性が大きくなっていることが分かる。このことは、図5にも示したように  $P$  構造が SH の系とは異なり、その間隔が大きくなっていることに現れている。この二つの系のポテンシャルの異方性の違いは、OH の双極子モーメントが SH のそれに比べかなり大きく、Ar-HO の配置でその影響が大きくなる双極子誘起の相互作用が大きな寄与をしていると解釈することで説明できる。また、決定したポテンシャルの  $q$  依存性を Ar-SH のそれと比べたのが、図7である。図から明らかなように、Ar-OH では直線構造のところで OH の結合長が伸びると結合エネルギーが顕著に大きくなるが、Ar-SH では、余りそのような傾向がない。これは、単体の結合長を伸ばしたときに OH では双極子モーメントがかなり顕著に増大するのに対し、SH の場合はそれほどでもないということを反映しているものと

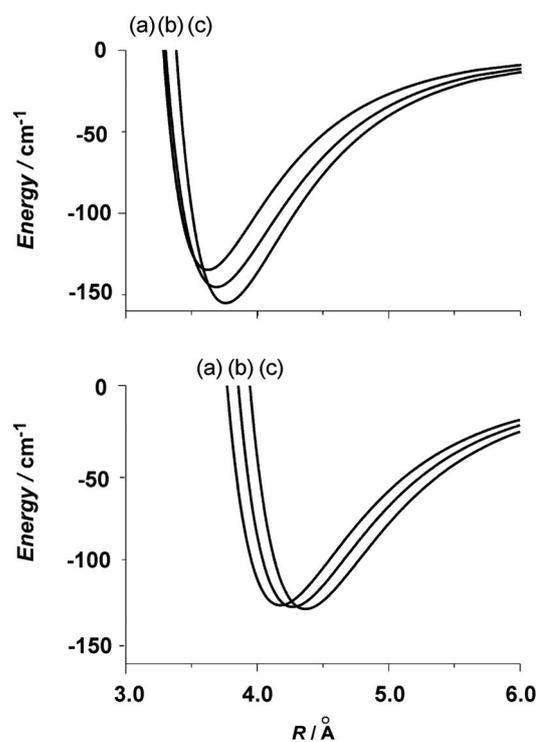


Figure 7.  $q$ -dependences for Ar-OH (upper) and Ar-SH (lower) at the linear Ar-HX configurations. Traces (a), (b), and (c) correspond to  $q = -0.1, 0, 0.1 \text{ \AA}$ .

考えられる。

図の平均ポテンシャルと差ポテンシャルから、 $A'$ と $A''$ 状態のポテンシャルを求めると、 $A'$ 状態のポテンシャルはAr-HO配置に極小を持ち、閉殻のハロゲン化水素錯体と非常に似たポテンシャル形状になっている。一方、 $A''$ 状態のポテンシャルは、より引力が大きく $\theta = 70^\circ$ 位のところにもう一つの極小を持つ。これは、 $A''$ 状態は面内の $\pi$ 軌道が不対電子の軌道であり、そこには電子が一つしか配置されておらず、曲がった状態でArとの反撥が小さいことによると解釈できる。

### 3.4 Rg-OH (Rg = Ne, Kr)

SHの錯体と同様、OHの系においてもNeおよびKrとの錯体のスペクトルも観測し、同様の解析を行った。これらについては、基底状態の純回転遷移が、OHとODについて観測されているだけなので、Arとの錯体のように完全なポテンシャルは決定できていないが、分子軌道計算と併用することで、これらの錯体間の違いを議論できるだけの結果が得られている。特に、Neの錯体に対してはPの異なる状態への遷移を2重共鳴分光法で観測している。しかし、まだパリティ分裂の片方だけの観測にとどまっており、詳細な議論のためには、もう少しデータを蓄積する必要がある。

## 4. おわりに

分子錯体の中で、希ガス原子と2原子分子の系は最も簡単なもので、錯体内の大振幅運動の解析と、分子間ポテンシャルの決定というテーマにおいて最も基本となるものである。そのため、そのエネルギー準位の計算、解析等は古くから興味を持たれ、様々に取り扱われてきていたが、実際にマイクロ波分光の精度でエネルギー準位を計算し、ポテンシャルを決定している例は、今回のようなラジカル錯体ではなく、閉殻分子の錯体も含めそれほど多くはない。閉殻分子の錯体に比べ、本稿で扱ったようなラジカル錯体は、不対電子に起因する軌道角運動量やスピン角運動量、あるいは核スピン角運動量など閉殻のラジカルに起因する様々な角運動量が、錯体の大振幅運動と結合し、非常に複雑なエネルギー準位を与える。一方、その複雑なエネルギー準位は、適切な解析が行われれば、分子間ポテンシャルに関して豊富な情報を含んでいる。今回の例では、特にAr-OH錯体では、赤外-紫外2重共鳴分光や、ミリ波との2重共鳴分光などのデータを用いることで非常に精度の高い分子間ポテンシャルを決定することができた。また、これらの実験データの解析を通じ、本稿で用いたレベルの分子軌道計算は、極めて良く実験データを再現しうることが明らかになった。未知の系のスペクトルを予測する上で、どのレベルの分子軌道計算によりどの程度の精度で分子間ポテンシャルを予測できるかという評価を、定量的に行うことができたことも大きな成果であろう。

本稿で示した2原子分子は、ともに水素化ラジカルであり、それらは大きな回転定数を持ち、分子間力も比較的小さい。そのため、自由回転子の取り扱いで精度良く実験データを再現できた。水素化ラジカル以外の2原子分子を構成要素とするラジカル錯体の場合、2原子分子の回転定数が小さくなるため、自由回転子の近似が余りよいものではなくなる。どの程度の系までこの方法が適用できるかは、興味深い点である。最近我々は、Ar-NOのスペクトルの解析にこの方法を適用した。この系についてはHoward等によるMBER分光のデータが報告されている<sup>11</sup>。彼らは、実効的なハミルトニアンを考察することにより、観測されたスペクトルの帰属を行っているが、観測された周波数を解析して、実験データを再現するようなポテンシャルを決定することはできていなかった。我々は、OHやSHの系と同レベルの分子軌道計算により予測した分子間ポテンシャルを初期値に、この系の解析を行い、30 kHz程度の精度で実験データを再現し、ポテンシャルを決定することができた。この場合は、自由回転子の基底が余り良くないため、単体の内部回転の量子数 $j$ を18.5までとる必要があった。これは、OHやSHの系では、最大でも11.5程度で充分であったことと比べるとかなり大きい。

本稿では単体分子の振動まで考慮した3次元解析まで行ったが、構成分子の振動までをあらわに考慮しなくて良ければ、分子間ポテンシャルが4次元となる、2原子分子—2原子分子(ラジカル)や、3次元となる希ガスと非直線3原子分子程度の系の解析までは、現在の計算能力で十分拡張可能であろう。すでに閉殻分子の錯体ではより自由度の大きな系の相互作用ポテンシャルが決定されているが、それらの場合でも、マイクロ波分光の精度でエネルギー準位を再現するような解析はなされていない。本稿で示した研究の重要な点は、一つのポテンシャルで同位体種、内部回転の励起状態、さらに単体の振動励起状態も含め、すべてのデータをマイクロ波分光の精度(残差10kHz程度)で再現することができたことにある。

## 引用文献

- (1) 例えば, Towns, C. H.; Schawlow, A. L. *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications: New York, 1975; pp 177.
- (2) Sumiyoshi, Y.; Funahara, I.; Sato, K.; Ohshima, Y.; Endo, Y. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124307.
- (3) Amos, R. D. et. al, *MOLPRO*, a package of ab initio programs designed by Werner, H. -J. and Knowles, P. J.
- (4) Choi, S. E.; Light, J. C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2129-2145.
- (5) <http://www.computational.unibas.ch/cs/scicomp>
- (6) Sumiyoshi, Y.; Endo, Y. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054325.
- (7) Yang, M. -C; Carter, C. C.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7305-7315.
- (8) Heaven, M. C. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 375-420.
- (9) Endo, Y.; Kohguchi, H.; Ohshima, Y. *Faraday Discuss.* **1994**, *97*, 341-350.

- (10) Bonn, R. T.; Wheeler, M. D.; Lester, M. I. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4942-4951.
- (11) Mills, P. D. A.; Western, C. M.; Howard, B. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4961-4969.

(受理日 2007年5月22日)



遠藤泰樹 (えんどうやすき)

所属：東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系 教授

専門分野：分子分光学，分子構造論，連絡先：〒153-8902 目黒区駒場 3-8-1

電子メール：endo@bunshi.c.u-tokyo.ac.jp, URL：http://bunshi.c.u-tokyo.ac.jp/~endolab/



住吉 吉英 (すみよし よしひろ)

所属：東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系 助教

専門分野：分子分光学，分子構造論，連絡先：〒153-8902 目黒区駒場 3-8-1

電子メール：sumi@bunshi.c.u-tokyo.ac.jp, URL：http://bunshi.c.u-tokyo.ac.jp/~endolab/