

1C09

置換 反転群の double group を用いた稀ガス原子- C_{2v} 型分子錯体における内部運動の取り扱いについて

(金沢大*, 神奈川工大**, 総研大***) 大橋 信喜美*, 川嶋 良章**, 廣田 榮治***

【序】よく知られているように、分子内大振幅運動をしている分子の対称性は、Longuet-Higgins [1]により提唱された置換 反転群を用いて、曖昧さなく記述できる。分子(系)内の原子位置を Cartesian 座標で記述するには、Longuet-Higgins 置換 反転群をそのまま適用すればよいが、分子内座標を用いた記述には、分子(系)によっては難しい場合がある。そのような場合、原子位置の二価性を導入した「置換 反転群の double group」(以下では「置換 反転 double group」と略記)が有効である。大振幅振動-回転の問題に適用された最初の例は、Merer, Watson による ethylene-like 分子[2]であろう。さらに、Dellepiane, Gussoni, Hougen は CXY_2CCCXY_2 [3]に、Hougen, Ohashi は $(HF)_2$ [4]に、同様の取り扱いを行った。

われわれは、van der Waals 錯体：Ar-dimethylether 及び Ne-dimethylether を取り上げ、マイクロ波吸収スペクトル[5-8]に現れる回転エネルギーレベルの内部運動分裂を、置換 反転群によって解析・解釈し、春の化学会年会[9]で予備的な発表を行った。この際「置換 反転 double group」による取り扱いが有効であったが、今回、稀ガス原子- C_{2v} 型分子錯体一般の内部運動-回転をこの群によって取り扱い、その特色を明らかにする。

【理論】取り扱う系は稀ガス原子- C_{2v} 型分子錯体(以下では R_g-OC_2 と記す)、取り扱う内部運動は稀ガス原子- C_{2v} 型分子の間の運動である。簡単のため、 C_{2v} 型分子は歪まないものとして扱う。さらに、このような内部運動を支配するポテンシャルの障壁が高い場合を取り扱うこととする。この取り扱いの中で、座標系の設定がとくに本質的で重要な問題であるので、本稿ではこれを中心に記す。

座標系 R_g と OC_2 の相対的配置は、 OC_2 の重心に相対的な R_g の位置を極座標 (r, τ, α) [$-\pi \leq \tau \leq \pi$, $0 \leq \alpha \leq \pi$ または $0 \leq \tau \leq \pi$, $-\pi \leq \alpha \leq \pi$] で示すことで一意的に表されるが、今回の内部運動 回転問題の取り扱いでは、以下に示すように、原子位置の二価性を許容する「置換 反転 double group」の導入へと繋がる座標系を設定する。

出発点は、錯体内の i 番目の原子の位置に対する Cartesian 座標と内部座標の関係式：

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \mathbf{a}_i(r, \alpha, \tau) \quad (1)$$

(r, α, τ については以下に定義)である。次の問題は、錯体内での原子配置 $\mathbf{a}_i(r, \alpha, \tau)$ を記述する錯体固定基準座標系 (x, y, z) として、どのようなものを採用するかである。この取り扱いで用いる錯体固定基準座標系 (x, y, z) は、(4つの)平衡配置においては錯体の慣性主軸に一致する。内部運動(トンネリング運動)は高いポテンシャル障壁に支配されると仮定しているため、その波動関数はポテンシャル極小に対応する平衡配置の近傍に十分高い確率で局在している。回転波動関数はこの座標系 (x, y, z) の空間固定座標系に対する配向変化として記述する。最終的に、内部運動

回転エネルギーを $\langle A \rangle \langle J_z^2 \rangle + \langle B \rangle \langle J_x^2 \rangle + \langle C \rangle \langle J_y^2 \rangle +$ トンネリング分裂 + 内部運動 回転相互作用 ($\langle \rangle$ は期待値を表す) と表すとき、 $\langle A \rangle$, $\langle B \rangle$, $\langle C \rangle$ が平衡配置での回転定数に対応するようにするため、このような錯体固定基準座標系を用いるのである。錯体中の原子配置 $\mathbf{a}_i(r, \alpha, \tau)$ に対する具体的表現は次式の通りである。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} a_x(Rg) \\ a_y(Rg) \\ a_z(Rg) \end{bmatrix} &= S^{-1} \left(\frac{p}{2}, b, -\frac{p}{2} \right) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ r \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \quad \begin{bmatrix} a_x(O) \\ a_y(O) \\ a_z(O) \end{bmatrix} = S^{-1} \left(\frac{p}{2}, b - a, -\frac{p}{2} \right) S^{-1} \left(t + \frac{p}{2}, 0, 0 \right) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ t \end{bmatrix} - \mathbf{A} \\ \begin{bmatrix} a_x(C_1) \\ a_y(C_1) \\ a_z(C_1) \end{bmatrix} &= S^{-1} \left(\frac{p}{2}, b - a, -\frac{p}{2} \right) S^{-1} \left(t + \frac{p}{2}, 0, 0 \right) \begin{bmatrix} b \\ 0 \\ c \end{bmatrix} - \mathbf{A}, \\ \begin{bmatrix} a_x(C_2) \\ a_y(C_2) \\ a_z(C_2) \end{bmatrix} &= S^{-1} \left(\frac{p}{2}, b - a, -\frac{p}{2} \right) S^{-1} \left(t + \frac{p}{2}, 0, 0 \right) \begin{bmatrix} -b \\ 0 \\ c \end{bmatrix} - \mathbf{A} \end{aligned} \quad (2)$$

ここに \mathbf{A} は(x,y,z)系座標原点を錯体の重心に一致させるために導入したものである。 τ はOC₂のC₂対称軸(b軸)周りの回転を、 α はa軸周りの回転を、それぞれ表す。 β は α に比例する角度変数で： $\beta = k\alpha$ (k :定数)、平衡配置においてz-, x-, y-軸がa-, b-, c-軸に一致するように導入した。定数 k は平衡配置(の一つ) $\alpha = \alpha_0, \beta = \beta_0$ を用いて $k = \beta_0/\alpha_0$ と表される。角度変数 τ, α の変域は $-\pi < \tau \pmod{2\pi} \leq \pi, -\pi < \alpha \pmod{2\pi} \leq \pi$ である。

double group の導入 Eq.(2)に記した座標系では、内部座標に対する変換 $(\chi, \theta, \phi; \alpha, \tau) \rightarrow (\chi + \pi, \theta, \phi; -\alpha, \tau + \pi)$ は Cartesian coordinate \mathbf{R}_i を変えない(原子位置に対する二価性を意味する)。従って、Eq.(2)で定義した $(\chi, \theta, \phi; \alpha, \tau)$ を用いてR_g-OC₂の内部運動 回転問題を記述するときの symmetry group は置換 反転群G₄の double group G₄⁽²⁾となる。

原子位置に対する二価性と staggering effect 原子位置に対する二価性は平衡配置の数が2個ではなく4個となることに現れる。4個の平衡配置は $(\alpha, \tau) = (\alpha_0, -\pi/2), (-\alpha_0, -\pi/2), (\alpha_0, \pi/2),$ および $(-\alpha_0, \pi/2)$ に対応するが、この4個の配置の近傍に局在する振動波動関数をそれぞれ $|1\rangle, |2\rangle, |2'\rangle, |1'\rangle$ と表すとき、これら4つの波動関数から作られる4つの linear combination が基底状態での近似的な振動固有関数となる。この中の二つ; $(1/2)[|1\rangle + |1'\rangle \pm (|2\rangle + |2'\rangle)]$ は $K_a = \text{even}$ の回転波動関数と、他の二つ; $(1/2)[|1\rangle - |1'\rangle \pm (|2\rangle - |2'\rangle)]$ は $K_a = \text{odd}$ のものと結びつき、トンネリング分裂の大きさが $K_a = \text{even, odd}$ で異なるという "staggering effect" に導く。このように、 K_a のパリティで振動波動関数と回転波動関数との結びつき方が異なるのは、大振幅振動に関する置換操作(12)[2個のCの位置を交換する操作]を考慮することにより理解できる。G₄で(12)操作に対応する変換操作は、double group G₄⁽²⁾においては

$(\chi, \theta, \phi; \alpha, \tau) \rightarrow (\chi + \pi, \theta, \phi; -\alpha, \tau)$ (3) および $(\chi, \theta, \phi; \alpha, \tau) \rightarrow (\chi, \theta, \phi; \alpha, \tau + \pi)$ (4) である。(3)は $|J, K\rangle \rightarrow (-1)^K |J, K\rangle$ のように回転波動関数の位相の変化を伴うトンネリングに対応しているのに対し、(4)は $|J, K\rangle$ を変えない。このことから、 $K_a = \text{even}$ と odd の回転波動関数は異なった振動波動関数と結びつく。

【適用の限界】 double group を導入して振動と回転の波動関数を分離して扱うことが本研究の特色である。今回の取り扱いが有効であるのは、内部運動を支配するポテンシャルの障壁が高い場合に限られる。平衡配置での回転定数、平衡配置に局在した振動波動関数等々が明確に定義されないときは、今回の取り扱いはその有効性を失う。

[1] H. C. Longuet Higgins, Mol. Phys. **6** (1963) 445. [2] A. J. Merer, J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. **47** (1973) 499. [3] G. Dellepiane, M. Gussoni, J. T. Hougen, J. Mol. Spectrosc. **47** (1973) 515. [4] J. Hougen, N. Ohashi, J. Mol. Spectrosc. **109** (1985) 134. [5] P. Ottaviani, Amris, W. Caminati, Y. Tatamitani, Y. Suzuki, T. Ogata, J.L. Alonso, J. Chem. Phys. Lett. **361** (2002) 341. [6] A. Maris, W. Caminati, J. Chem. Phys. **118** (2003) 1649. [7] 森田康理, 川嶋良章, 大橋信喜美, 廣田榮治, 分子構造総合討論会 2004, 1P087. [8] 森田康理, 大橋信喜美, 川嶋良章, 廣田榮治, 日本化学会春季年会 2005, 2G1-15. [9] 廣田榮治, 大橋信喜美, 川嶋良章, 日本化学会春季年会 2005, 2G1-14.