

Ar-SH 錯体の3次元分子間ポテンシャルの決定

(東大院総合) ○住吉吉英、遠藤泰樹

【序】我々はこれまでに、ラジカル錯体 Ar-SH 及び Ar-SD について、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用いて純回転遷移を観測した。その観測結果と高精度の *ab initio* 計算とを併用し、ヤコビ座標を用いた分子間距離 R と SH の錯体内での角度 θ の2つの自由度を考慮し、両同位体の遷移周波数を同時に再現する2次元の分子間相互作用ポテンシャルを決定した[1]。ただし、観測結果を再現するためには SH と SD の分子間距離の差を表す実効的な補正パラメータが必要であった。この補正項は SH と SD 間のゼロ点振動の差として解釈した。

その後 FTMW とミリ波光源を組み合わせた2重共鳴分光法により Ar-SH の振動回転遷移を観測した[2]。先の純回転遷移周波数と合わせて、以前と同様の2次元の解析を試みたところ、補正項の値は更に大きくなり物理的な解釈が困難となった。今回新たに Ar-SD についても同様の2重共鳴分光法を用いて振動回転遷移の観測を行った。しかしこのデータを加えると、もはや2次元の解析では実験精度内で観測結果を再現することができなかつた。そこで SH 単体の振動の影響まで考慮した3次元の解析を行ったところ、全ての実験結果を測定精度内で再現できた。さらに分子間相互作用に対する SH 結合距離依存性についても知見を得た。

【観測】Ar-SD 錯体は、0.3%の D₂S を Ar に希釈した混合試料を超音速ジェット中でパルス放電を行う事で生成した。vdW 振動回転遷移の観測には、FTMW-ミリ波2重共鳴分光法を適用した。この手法では、通常の FTMW 分光法により基底状態の回転準位間を結ぶ自由誘導減衰(FID)信号をモニターしながら、マイクロ波キャビティ内に導入した別のミリ波の周波数を掃引する。ミリ波の周波数が Ar-SD のエネルギー準位間の遷移周波数と一致すると FID 信号が減衰し、2重共鳴信号が得られる。振動回転遷移は、超微細分裂も含め、59本を75-110GHzの領域に観測した。

【解析】解析には、SH ラジカルと錯体の振動回転及び、分子間相互作用をあらわに含む Hamiltonian を用いた。ヤコビ座標を用いて、 R を SH の重心と Ar を結ぶ軸、 r を SH 結合軸、 θ を R と r の成す角と定義すると Hamiltonian は、

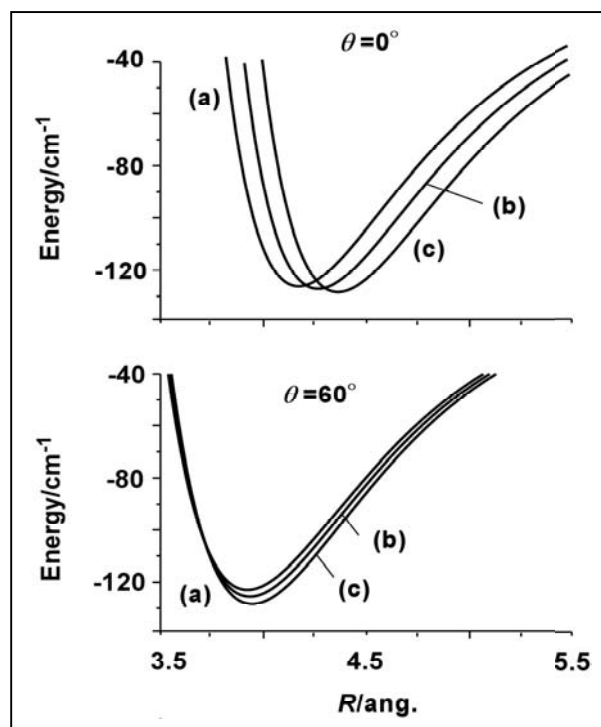
$$H = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[-R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J}-\mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V_{\text{inter}}(R, r, \theta) \\ + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu_m} \right) \left[-r^{-1} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{(\mathbf{j}-\mathbf{l}-\mathbf{s})^2}{r^2}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

と表される。右辺の一行目は錯体の運動エネルギーと分子間相互作用項である。また2行目の第1、5項は、SH の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー項、 a_{so} 、 γ を含む項及び H_{hfs} は、それぞれ SH のスピン-軌道、スピン-回転、及び超微細相互作用項を表す。但し、これら3つの項については SH 及び SD 単体の振動基底状態の値を用いた。基底関数は、回転部分には通常の回転

行列を、また振動部分には調和振動子の固有関数をそれぞれ用いた。

固有値は、3次元の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。DVR 法は、通常の Finite Basis Representation 法 (FBR 法) の基底関数を R 及び r 座標について対角となるようにユニタリー変換した基底関数で Hamiltonian を展開する手法である。この手法は、Hamiltonian 行列のポテンシャル部分が対角型となり、行列要素の計算で数値積分が不要になる事から、多次元の振動の自由度を考慮した固有値問題において計算労力を軽減できる手法として知られている[3]。観測した遷移に対応する遷移周波数を計算するため、超微細構造まで考慮した行列を対角化して固有値を得た。対角化した行列は最大で約 50000 次元であった。また初期値には、RCCSD(T)近似で aug-cc-pVTZ の基底に bond function を加え、更に BSSE 補正を行った *ab initio* 計算により得た 3次元のポテンシャル曲面を用いた。Ar-SH と Ar-SD の両同位体について超微細分裂まで含めて合計 128 本の遷移周波数に対して、最小二乗解析により 3次元のポテンシャル曲面を決定した。

【結果】 以前の Ar-SH の観測から、 $P = 1/2$ 状態では SH の不対電子に由来する軌道角運動量が完全には保存されず、基底状態 ($P = 3/2$) とは異なり回転エネルギー構造が、Hund の case(b)を用いて表される事がわかっていた。今回の Ar-SD の観測では、この軌道角運動量の消失の度合いが、Ar-SH と Ar-SD 間で大きく異なっている事が明らかになった。 $P = 1/2$ 状態について実効的に決定したスピン-回転相互作用定数は Ar-SH が 791.97MHz であるのに対して Ar-SD では 2109.31MHz と 2倍以上も大きい。これは SD の慣性モーメントが SH の約半分程度であり錯体内での変角振動運動の様子が大きく異なるためと考えられる。両同位体間で、このようなエネルギー準位構造の差があるにもかかわらず、今回の SH 振動運動を考慮した 3次元の解析により、実効的な補正項を一切用いることなく、Ar-SH と Ar-SD の全ての観測結果を実験誤差以内で再現することができた。



最小二乗解析の残差は約 10 kHz であった。

分子間相互作用の SH 結合距離依存性は、今回の解析で初めて決定された。上に $\theta = 0^\circ$ 及び 60° における分子間相互作用ポテンシャルの r 依存性を示す。それぞれ、b が $r = r_e$ に、c と a が $r = r_e \pm 0.1 \text{ \AA}$ に対応する。分子間距離及び結合の深さ共に、その r 依存性が角度により大きく変化することがわかる。発表では、解析及び決定した 3次元の分子間相互作用ポテンシャルの詳細について報告する。

【参考文献】

- [1] Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, and Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.*, **222**, 22 (2003).
- [2] 住吉吉英, 遠藤泰樹 分子構造総合討論会 (2003).
- [3] S. E. Choi and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2129 (1990).