

# 分子錯体と大振幅振動

---

大島・山崎研究室 D1 佐々木徹

2024.02.23執筆

# 本資料の対象と目的

## 対象

研究室内のB4およびM1を対象とする。  
学部レベルの量子力学の知識を前提とする。

## 目的

- 大島研に所属する上で知っておくとうれしい知識
- かつ作者(佐々木)の研究周辺の概念  
に興味を持ってもらうことを目的とする。

## 本資料のコンセプト

- だいたい10ページくらい，10分程度で目を通せるボリューム
- 多めの図で構成して視覚的にイメージしやすい資料

# 目次

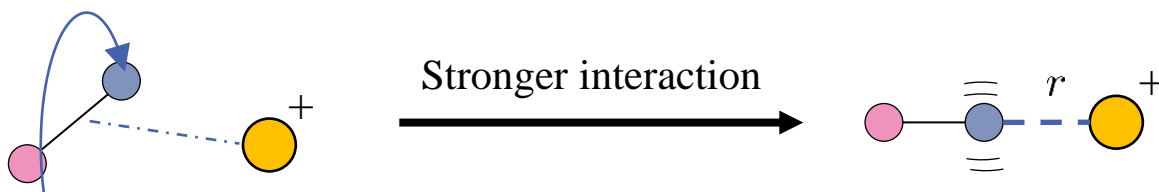
---

- 概要
- イントロダクション
- 計算方法
- 計算結果
- まとめ

# 概要

## 本資料の流れ

- 2原子分子の回転状態から始める.
- イオン(点電荷)を増やし, 双極子相互作用を含めたときの回転状態を考える.
- 相互作用を大きくしていったときの回転状態の変化を数値計算で解析する.



## 主要な結果

- 相互作用が小さい極限では自由回転とほぼ同じ
- 相互作用が大きい極限では振動子のような振舞いをする.
- 中程度の場合は複雑なエネルギー構造を持つ: 大振幅振動.

## キーワード

分子錯体, 大振幅振動, 回転状態と振動状態の対応関係

# 1. イントロダクション

できるだけ簡単な系：異核2原子分子(NO, HF etc.)  
2原子分子の回転固有状態は $\{|j, m\rangle\}$ で記述される.  
Hamiltonianは

$$H = B\mathbf{j}^2$$

エネルギー固有値： $E = Bj(j+1)$

/\*\*\*\*\*ここまで学部レベル\*\*\*\*\*/

この2原子系のに点電荷を追加  
→電氣的相互作用を追加する.

相互作用エネルギー

パラメータ  $\varepsilon$  を変えることで相互作用の大きさを調整できる.

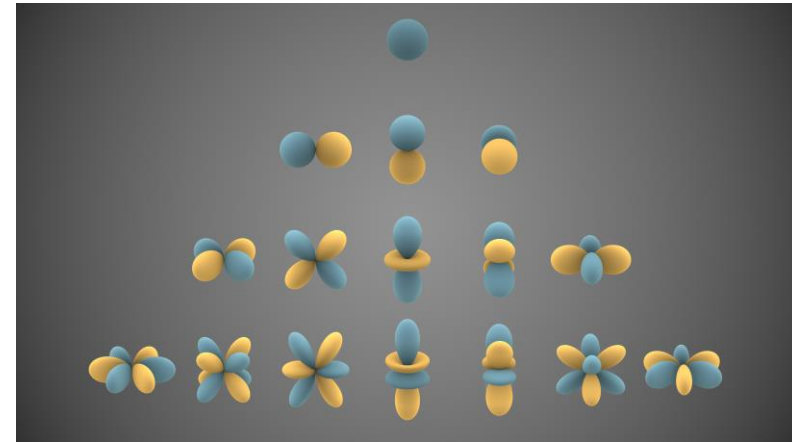
$$V_{\text{int}} = \varepsilon \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu} \quad \varepsilon : \text{parameter}$$

Hamiltonian

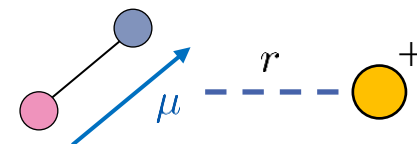
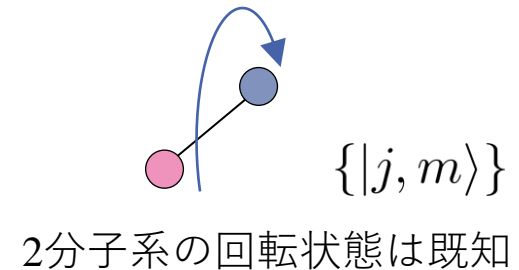
$$H = B\mathbf{j}^2 + \varepsilon \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}$$

これから考えること

- 回転定数  $B$  と相互作用パラメータ  $\varepsilon$  が変化すると,
  - 回転準位はどのように変化するのか.
  - 分子運動とどう対応するのか.



[https://en.wikipedia.org/wiki/Spherical\\_harmonics](https://en.wikipedia.org/wiki/Spherical_harmonics)



2分子+1原子系中の2分子の回転状態

# 計算方法

数值的にSchrodinger方程式を解くことで今回の問題を明らかにする.  
重要なのは運動エネルギーを特徴づけるパラメータ $B$ とポテンシャルエネルギーを特徴づけるパラメータ $\varepsilon$ の比 $B/\varepsilon$ である.

比 $B/\varepsilon$ を変化させながらSchrodinger方程式を解いて固有値を計算した.

実際には $B = 1 \text{ cm}^{-1}$  (ex. COでは $B = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ )と固定して $\varepsilon$ を変化させた.

プログラム : Python

プログラム製作時間 : 過去のプログラムを切り貼りして30分くらい

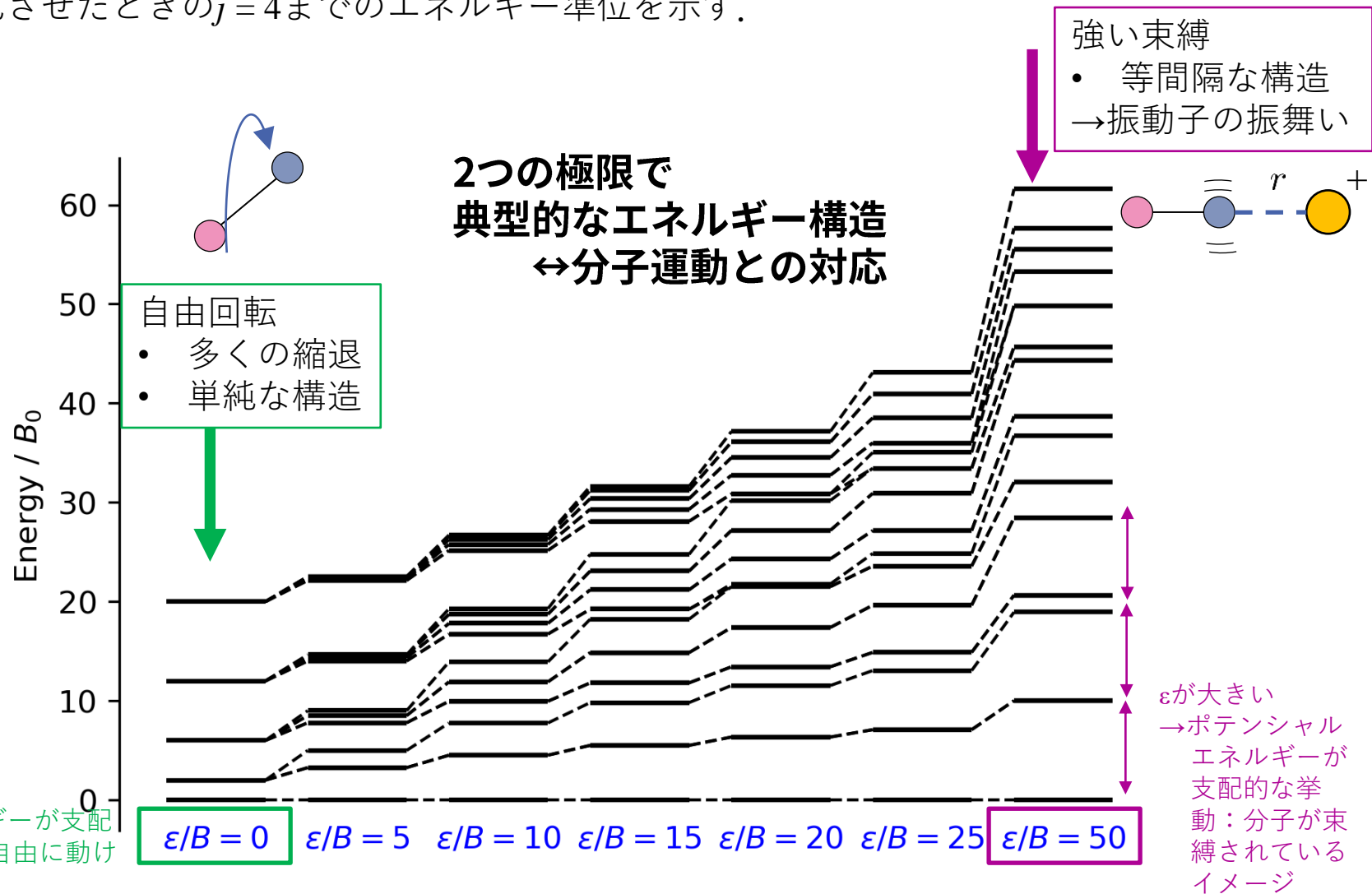
プログラムの場所 :

/mnt/raid10/fs1/sasaki/IntroductionToBeginner/分子錯体中の大振幅振動

# 計算結果

重要なのは運動エネルギーを特徴づけるパラメータ $B$ とポテンシャルエネルギーを特徴づけるパラメータ $\varepsilon$ の比 $B/\varepsilon$ である。

$B/\varepsilon$ を変化させたときの $j=4$ までのエネルギー準位を示す。

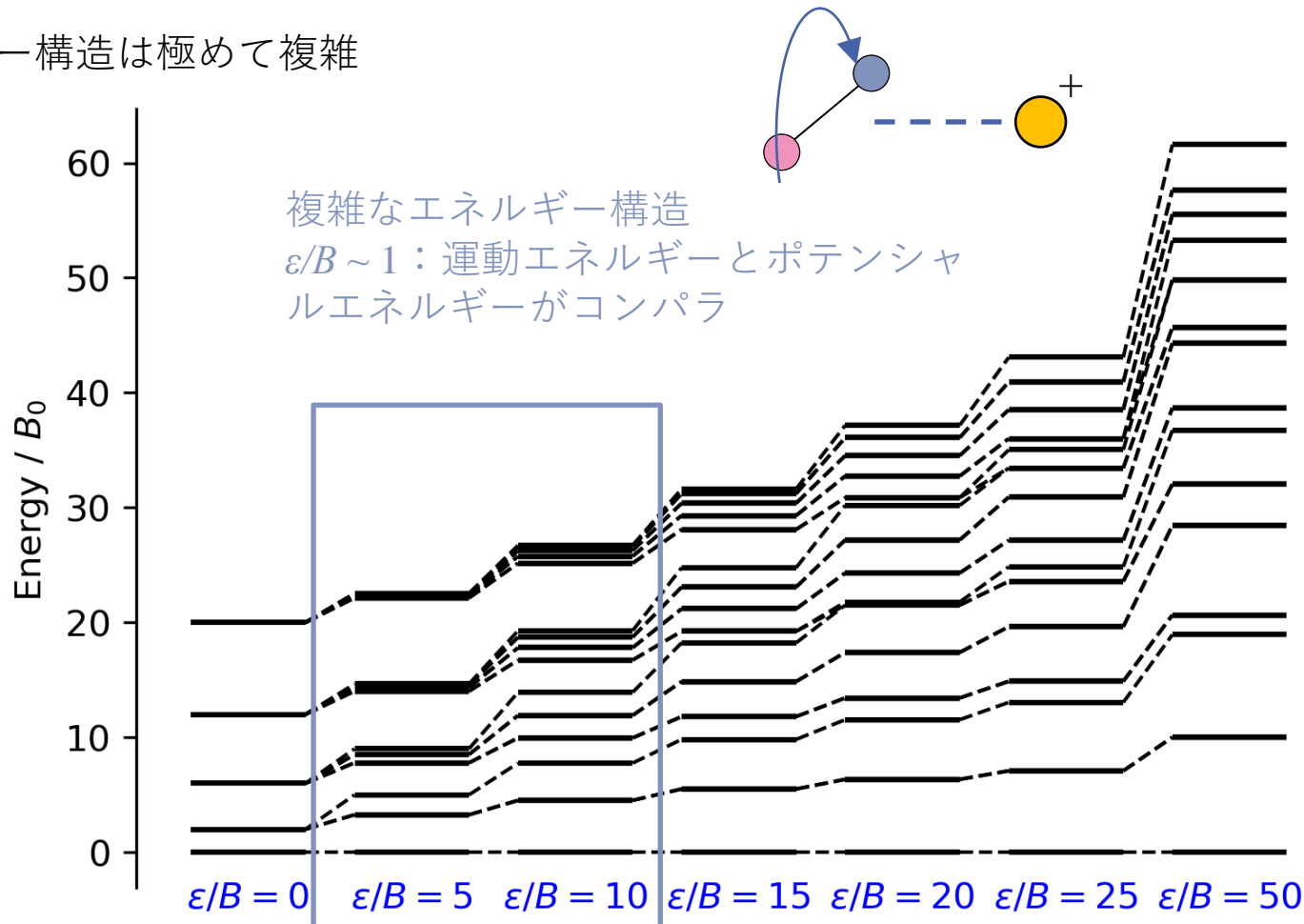


# 計算結果

では、両極限の間の中間的な領域は？

→相互作用によって阻害されながら回転するという微妙な(subtle)状態  
振動の観点から見れば、大きな振幅を持つ振動：**大振幅振動**

エネルギー構造は極めて複雑





# まとめ

**分子錯体**：運動エネルギーとポテンシャルエネルギーがコンパラブルな条件になる系(今回は分かりやすくイオンにしたが中性の系でもよい)

- 複雑な分子運動
  - 阻害された回転運動
  - 大振幅振動
- 複雑なエネルギー構造

このような**複雑**で**微妙**な振舞いが興味深い。

## 初学者向けの課題

1.  $\varepsilon$ を変化させても縮退が解けない準位がある。それはどのような条件のものか。
2.  $\varepsilon/B \sim 5$ のそれぞれの固有波動関数はどのような形になっていると予想されるか。実際に計算してみても面白いかもしれない。それらは複雑な分子運動を反映しているはず。

## 研究に繋がる話

- 分子錯体のエネルギー準位は極めて複雑なので帰属されてないものがたくさんある。  
つまり、分子間相互作用ポテンシャルはまだまだ分かっていない。
- 分子間相互作用は複雑なので、大振幅振動など思いもよらない分子運動をする系がある。
- 大振幅振動の実時間観測が行われている最中である。