

# 分子錯体、水素結合クラスターのポテンシャル面とスペクトル

橋本 健朗（首都大学東京）

最近、大気分子と水蒸気の錯体が種々の反応に関与する例が多数報告されています。また、水二量体に代表される水素結合クラスターは、溶液の局所構造を理解するモデルとして盛んに研究されてきました。これらの構造決定には、マイクロ波スペクトル、赤外吸収スペクトルなどの測定と量子化学計算に基づく調和振動解析を併用する方法が広く用いられています。

しかしながら、Van der Waals 錯体や水素結合クラスターは、多数の異性体を持ち解離もしやすいため、通常法ではスペクトルを帰属しきれないことも珍しくありません。

理論的には、振動 SCF-CI 法及びその発展法や有限要素法などの数値計算法が急速に発展し、一極小（一つの異性体）での振動数の高精度計算にはかなり成功していますが、多極小ポテンシャルとトンネル分裂、大振幅振動、高振動励起状態の取り扱いはまだ発展途上です。

最近私たちは、(i)溶媒和超原子価ラジカル  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  と  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、(ii)大気分子錯体  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  の研究を通じて、既存の方法の問題点を克服しながら、分子内、分子間振動、それらの結合を高精度に考慮できる方法論の開発と応用を進めています。講演では、VSCF-VCI 法とシュレーディンガー方程式の数値解法の一つである Fourier Grid Hamiltonian 法を組み合わせた Hybrid 法、基底関数と座標の改良などについてお話したいと思います。

$\text{NH}_4$ 、 $\text{H}_3\text{O}$  は、溶液での溶媒和電子の輸送体としての興味などから注目されていますが、分子論的情報は少なく、クラスターでの研究が待たれています。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  は赤外スペクトルが測定されていますが、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  の分光学的研究はほとんど進んでいません。今回の研究で、これまで全くできていなかった  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  の赤外バンドの強度を再現し、帰属ができました。

$\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  はそれら自身では赤外不活性ですが、水蒸気錯体となることで赤外吸収を持ち、放射熱収支（地球温暖化）にも寄与する可能性があります。振動回転準位、錯体で初めて活性となるモードや倍音、結合音を含め振動回転スペクトル研究の進展状況をお話しします。

これらの研究は、大学院生の岩瀬響氏、北山清章氏、間宮正輝氏の協力のもとに進めているものです。